



# Sur l'interaction eau/anion ; les caractères structurants et destructrants, la rupture de symétrie du nitrate

Jean Boisson

## ► To cite this version:

Jean Boisson. Sur l'interaction eau/anion ; les caractères structurants et destructrants, la rupture de symétrie du nitrate. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00363808

**HAL Id: tel-00363808**

**<https://theses.hal.science/tel-00363808>**

Submitted on 24 Feb 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE PARIS  
UNIVERSITÉ PARIS 6 - PIERRE ET MARIE CURIE  
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE  
PARIS - CENTRE

Thèse de Chimie-Physique de l'Université Paris 6

**Sur l'interaction eau/anion ;  
les caractères structurants et destructrants,  
la rupture de symétrie du nitrate**

A soutenir le 19 Décembre 2008 par :

**Jean BOISSON**

Directeur de Thèse :

**James T. HYNES**

Membres du jury :

**Emmanuel MAISONHAUTE**

**Anne BOUTIN**

**Marie-Pierre GAIGEOT**

**James T. HYNES**

**Sur l'interaction eau/anion ;  
les caractères structurants et destructrants,  
la rupture de symétrie du nitrate**

Nous étudions l'hydratation des ions fluorures et iodures, paradigmes des ions structurants et destructrants, grâce à une étude structurale et dynamique. Concernant la structure, nous observons l'opposé de ce que la définition classique des structurants/destructrants suggère ( $F^-$  déforme le réseau de liaisons hydrogènes et  $I^-$  l'améliore). Ensuite, nous calculons les temps de vie des liaisons hydrogènes halogénures-eau ainsi que les temps de résidence et de réorientation des molécules d'eau de la première couche des anions. Ces mesures confirment la grande stabilité, induite par la force de la liaison H, de la couche d'hydratation de  $F^-$  et la grande mobilité de l'eau dans la couche d'hydratation de  $I^-$ . Puis, nous appliquons le modèle étendu de saut (GJM) pour une molécule d'eau dans la couche d'hydratation des ions. Pour  $F^-$ , la situation inhabituelle, où les deux mécanismes de réorientation (de saut et diffusif) ont la même contribution, est due à la force de la liaison H qui inhibe les sauts de la liaison OH. Dans un second temps, nous appliquons les méthodes précédentes sur l'hydratation du nitrate en utilisant des simulations QM/MM. Les résultats sont similaires pour la structure et la dynamique à ceux de l'iodure et le GJM révèle deux mécanismes de saut pour l'eau initialement liée à  $O_{NO_3^-}$  : un saut vers une autre molécule d'eau ou un saut vers un autre  $O_{NO_3^-}$ . Enfin, grâce aux ordres de liaison et aux charges, nous mettons en évidence la rupture de symétrie du nitrate induite par l'eau, ainsi que la dynamique rapide d'interconversion entre les états du nitrate.

**On the water/anion interaction ;  
Structure maker and breaker characters,  
the symmetry breaking of the nitrate anion**

Using a structural and a dynamical analysis, we study theoretically the solvation of the fluoride and iodide anions in water as paradigms of structure-maker and a structure-breaker respectively. Regarding structure, we observe the opposite of what is expected based on one common 'structure-maker/breaker' definition ( $F^-$  distorts the hydrogen (H)-bond network, while  $I^-$  enhances it). Next, we turn to dynamics and calculate the water-halide anion H-bond lifetimes, the residence time and the reorientation times for a water molecule in the first hydration shell of the halides. These confirm the greater stability of the hydration shell of fluoride, induced by a stronger H-bond with water molecules, and the greater lability of water in iodide's hydration shell. Subsequently, we apply the Generalized Jump Model (GJM) for the reorientation of a water molecule in the ions' first hydration shell. For  $F^-$ , we find an unusual situation, where both reorientation mechanisms (jump and diffusive) of the GJM contribute equally, which is due to the strong H-bonding inhibiting a water OH angular jump. For  $I^-$ , the jump contribution dominates, reflecting the much weaker ion water H-bond. We then turn to the study of the solvation of the polyatomic nitrate in water, employing the same methods employed for the halides and using QM/MM simulations. The structural and the dynamical analyses give results similar to those found for iodide, while the GJM reveals that two different jump mechanisms are involved for a water initially H-bonded to a  $O_{NO_3^-}$  : a jump to another water or to another  $O_{NO_3^-}$ . Finally, we examine, using the nitrate ion's NO bond orders and charge on, solvent-induced symmetry breaking, related to the populations of certain localized valence bond states and the fast dynamics of the interconversion between them.



## 0.1 L'hydratation des halogénures

Des précédents travaux de l'équipe de James T. Hynes s'intéressent à l'interprétation (ré-interprétation) des études récentes de spectroscopie infrarouge femtoseconde sur les aspects de la solvation aqueuse du chlorure et des ions iodures [12, 13]. Ici, nous étudions la solvation du fluorure et des ions iodures comme les paradigmes d'anions fortement et faiblement hydratés, ces ions étant traditionnellement classés comme structurants et déstructurants respectivement. Nous avons porté une attention spéciale à la dynamique de réorientation des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation de ces anions, aussi bien qu'aux autres aspects dynamiques, tels que les temps de résidence des molécules d'eau. Des simulations de dynamiques moléculaires classiques ont été employées, utilisant le champ de forces polarisables Amoeba pour les ions et l'eau [28].

Nous avons d'abord réalisé des analyses structurales standards (des fonctions de distribution radiale, le nombre de coordination, etc.) pour caractériser les systèmes. Puis, nous avons examiné l'influence des halogénures sur les configurations des molécules d'eau environnantes, à savoir leur réseau de liaisons hydrogènes. Nous avons démontré que la première couche d'hydratation du fluorure est bien séparée de sa deuxième couche, à l'opposé de la situation pour l'iodure. Au-delà de cela, le calcul des paramètres tétraédriques et une analyse des paires d'eau ne permettent pas de mettre en évidence une influence spectaculaire des anions sur le réseau de liaisons hydrogènes des molécules d'eau. Néanmoins, nous avons observé que l'ion fluorure attire plus les molécules d'eau hors de leur réseau de liaisons hydrogènes régulier que ne le fait l'ion iodure. Cependant, comme noté par Soper [9], on aurait pu s'attendre à des résultats contraires d'après une version traditionnelle de la définition des structurants/déstructurants.

Nous nous sommes ensuite tournés vers les aspects dynamiques de l'hydratation. Nous avons calculé les temps de vie de la liaison hydrogène eau-halogénure et le temps de résidence d'une molécule d'eau dans la première couche de solvation. Ces deux calculs confirment d'une part, la plus grande stabilité de la couche d'hydratation du fluorure, induite par le plus fort caractère de sa liaison hydrogène avec les molécules d'eau et, d'autre part, la plus grande labilité de l'eau dans la couche d'hydratation de l'iodure. Les temps de résidence ont été calculés par la méthode standard, avec un temps d'excursion de 2 ps [36] et par la récente

méthode utilisant l'image des états stables (SSP), qui devrait être plus précise pour les situations où les barrières d'échanges sont faibles [17]. Pour le fluorure, une valeur de  $\sim 17$  ps est indépendante de la méthode et, en accord avec les résultats issus des champs de forces non-polarisables. Pour l'iodure, le temps de résidence SSP calculé grâce au champ de forces polarisable  $\sim 3,6$  ps est d'environ 1 ps plus rapide que la valeur donnée par la méthode standard. Mais elle correspond à la moitié de la valeur issue de la méthode standard calculée sur un champ de forces non-polarisables [12, 13]. Cette valeur soulève des questions quant aux quantités mesurées par les expériences de spectroscopie infrarouge femtoseconde pour des solutions d'iodure [12, 13].

Les trois premiers ordres des temps de réorientations pour une molécule d'eau dans les quatre premières couches pour le fluorure et l'iodure ont été calculés. Pour  $\text{F}^-$ , la valeur de l'eau bulk de ces temps de réorientations est atteinte après la deuxième couche, indiquant que l'influence est plutôt à petite échelle.  $\tau_2$  pour  $\text{F}^-$  est plus long que l'eau pure, alors qu'il est plus court dans le cas de  $\text{I}^-$ . Nous avons aussi examiné l'applicabilité du modèle généralisé de saut (GJM) [15, 16] pour la réorientation d'une molécule d'eau dans la première couche des ions. Des sauts de grandes amplitudes ont été observés dans les deux cas. Dans la GJM, l'inverse du temps de réorientation est la somme des inverses des temps de réorientations issus des sauts et du temps de réorientation de référentiel de X—O, où X est l'ion et O l'oxygène de la molécule d'eau qui se réoriente. Pour  $\text{F}^-$ , ces temps sont comparables, de sorte que les deux mécanismes de réorientation (saut et référentiel) ont la même contribution. Cette situation inhabituelle reflète la forte liaison hydrogène inhibant le saut angulaire de la liaison OH de l'eau. Pour  $\text{I}^-$ , la contribution de saut domine, ce qui reflète la plus faible liaison hydrogène eau-ion. Pour  $\text{F}^-$ , le modèle est en accord raisonnable avec les simulations et les expériences (RMN) pour l'estimation des  $\tau_2$ . L'accord est moins satisfaisante pour le cas de  $\text{I}^-$ , ce qui pourrait être dû à l'existence de deux mécanismes distincts de sauts.

## 0.2 L'Anion nitrate $\text{NO}_3^-$ en solution aqueuse

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié un certain nombre d'aspects structuraux et dynamiques pour le nitrate et de sa couche d'hydratation. Cet ion

joue un rôle dans de nombreux contextes environnementaux. En outre, dans la mesure où il s'agit d'un ion moléculaire, les vibrations de ses liaisons NO sont potentiellement des sondes de son environnement aqueux et peuvent être un complément aux études spectroscopiques des vibrations des molécules d'eau de son voisinage. Les méthodes employées sont en grande partie similaires à celles utilisées dans la première partie de cette thèse pour les halogénures. Une différence importante est qu'ici nous avons traité la structure électronique de l'anion. Cela est motivé par le fait que le spectre IR du nitrate en solution montre une séparation du pic représentant le mode de vibration asymétrique, ce qui implique une rupture de symétrie [57, 58].

Par conséquent, nous avons utilisé une méthode QM / MM dans laquelle  $\text{NO}_3^-$  est traité au niveau quantique (QM), alors que les molécules d'eau sont traitées au niveau classique (MM, modèle d'eau TIP4P) grâce à l'interface CHARMM / Gamess. Bien que notre champ de forces crée une forme plus structurée de l'hydratation du nitrate par rapport à d'autres travaux, il est suffisamment précis pour examiner les propriétés dynamiques déjà étudiées pour les halogénures. De plus, grâce au calcul QM, on peut modéliser les changements dans la structure électronique de l'anion ainsi que la réponse de la nature des liaisons chimiques aux fluctuations de l'environnement, telle que la brisure de la symétrie du nitrate.

L'analyse structurale impliquant diverses fonctions de distribution aussi bien radiales qu'angulaires, ainsi que les paramètres tétraédriques indiquent que les oxygènes de l'ion nitrate ont un faible effet déstructurant sur la première couche d'hydratation et, une influence négligeable sur le réseau de liaisons hydrogènes dans les autres couches. On peut tirer cette même conclusion des calculs de la durée de vie des liaisons hydrogènes et du temps de résidence dans la première couche d'hydratation des molécules d'eau. Fait intéressant, le calcul de ce dernier par la récente proposition basée sur l'image des états stables (SSP) [17] donne la même estimation que la méthode standard utilisant le temps d'excursion égal à 2 ps.

Nous avons également examiné la réorientation des molécules d'eau liées par liaison hydrogènes aux atomes d'oxygène de l'anion, celles situées dans la première couche d'hydratation, ainsi que celles situées dans les couches plus lointaines. En mettant l'accent sur le temps de réorientation basé sur la fonction de corrélation d'ordre 2 ( $\tau_2$ ), pour la première couche, la réorientation des molécules

d'eau est plus rapide que dans l'eau bulk, ce qui indique à nouveau le caractère déstructurant de l'ion nitrate. Le temps calculé est un peu plus long que le temps déduit des expériences de RMN, en raison de la surestimation de la structure de la première couche d'hydratation par notre champ de force.

Pour déterminer le mécanisme de la réorientation des molécules d'eau dans la couche d'hydratation de l'anion, nous avons utilisé la même méthode que pour les halogénures. On remarque que deux types de mécanismes (non-diffusifs) de sauts de grande amplitude entrent en jeu pour une molécule d'eau initialement liée par liaison hydrogène à un oxygène du nitrate : un saut vers une autre molécule d'eau (un saut "externe") et un saut vers un autre oxygène de l'anion (un saut "interne").

La méthodologie QM / MM nous permet de voir les ré-arrangements intramoléculaires associés aux sauts : pour le mécanisme du saut "interne", la charge sur l'oxygène de  $NO_3^-$ , accepteur de la liaison hydrogène initiale, change rapidement pendant le saut et suit l'état de la liaison hydrogène, l'inverse se produit pour l'oxygène de  $NO_3^-$ , accepteur final de la liaison H de la molécule d'eau. Les prédictions de l'analyse du modèle étendu de saut incluant à la fois le mécanisme de saut et la réorientation du référentiel est en bon accord avec le temps de réorientation de la dynamique moléculaire.

Enfin, nous avons exploité la méthodologie QM / MM afin d'examiner la question de la brisure de symétrie pour l'ion nitrate dans l'eau. Comme on l'a noté ci-dessus dans l'introduction de la section 0.2, il y a une signature de ce phénomène dans la vibration d'étirement antisymétrique des spectres expérimentaux. Ici, nous avons concentré nos efforts sur l'observation et sur la caractérisation des fluctuations de l'asymétrie du nitrate dues aux fluctuations de l'environnement par l'intermédiaire des ordres des liaisons NO et des charges partielles de l'ion. L'analyse des populations des certains états de valence (VB) indique une rupture de symétrie du nitrate induite par le solvant. La dynamique d'inter-conversion entre les états VB est très rapide,  $\sim 100$  fs, on peut donc conclure que cette dynamique est liée à des distorsions des liaisons hydrogènes, plutôt que, par exemple, à la réorientation des molécules d'eau.



# Table des matières

0.1	L'hydratation des halogénures . . . . .	2
0.2	L'Anion nitrate $NO_3^-$ en solution aqueuse . . . . .	3
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Sur l'hydratation des halogénures</b>	<b>13</b>
2.1	Introduction . . . . .	13
2.2	Définition dynamique de structurant et déstructurant . . . . .	15
2.3	Systèmes modèles : $F^-$ et $I^-$ . . . . .	16
2.4	Méthodologie de simulation . . . . .	16
2.5	Analyse structurale . . . . .	17
2.5.1	Données expérimentales . . . . .	17
2.5.2	Les simulations numériques . . . . .	21
2.5.3	Comparaison des résultats . . . . .	23
2.5.4	La structure orientationnelle unidimensionnelle . . . . .	27
2.5.5	Angle HOX et distance OX : distribution bidimensionnelle . . . . .	29
2.5.6	Evolution des liaisons Hydrogènes des molécules d'eau . . . . .	31
2.5.7	Les paramètres tétraédriques . . . . .	35
2.5.8	Distributions à deux dimensions : Distribution de paire . . . . .	40
2.5.9	Conclusion sur l'analyse structurale . . . . .	44
2.6	Analyse dynamique . . . . .	46
2.6.1	Données expérimentales . . . . .	46
2.6.2	Temps de vie des liaisons Hydrogènes . . . . .	49
2.6.3	Temps de résidence . . . . .	53
2.6.4	Temps de réorientation des molécules d'eau autour des halogénures . . . . .	64

2.7	Le modèle de saut . . . . .	68
2.7.1	Les principes du modèle de saut étendu . . . . .	68
2.7.2	Le saut entre deux molécules d'eau . . . . .	71
2.7.3	Le saut entre l'halogénure et une molécule d'eau . . . . .	74
2.8	Conclusion . . . . .	81
<b>3</b>	<b>A polyatomic anion : the nitrate ion <math>NO_3^-</math></b>	<b>83</b>
3.1	Simulation method . . . . .	86
3.2	Structural analysis . . . . .	87
3.2.1	Scattering Experiments . . . . .	87
3.2.2	Numerical Experiments . . . . .	90
3.2.3	Radial distribution functions . . . . .	91
3.2.4	1D Orientational structure distribution . . . . .	98
3.2.5	2D distribution : $O_{NO_3^-} \widehat{OH}$ angle and $O_{NO_3^-} O$ distance . .	99
3.2.6	Tetrahedral parameter of water molecules . . . . .	101
3.2.7	2D distributions : water pairs . . . . .	101
3.3	Dynamical properties . . . . .	106
3.3.1	Hydrogen bond lifetime . . . . .	106
3.3.2	Water residence time in the nitrate hydration shell . . . . .	109
3.3.3	Residence time : Stable States Picture . . . . .	113
3.3.4	Reorientation time of water molecules in nitrate hydration shells . . . . .	119
3.4	The Jump Analysis . . . . .	123
3.4.1	Jump mechanism and analytic extended jump model des- cription . . . . .	123
3.4.2	Extended jump model . . . . .	126
3.4.3	The Water-Water jump . . . . .	128
3.4.4	The Nitrate hydration shell water jumps . . . . .	133
3.4.5	Reorientation times of the nitrate anion . . . . .	150
3.4.6	Conclusion on the jump analysis . . . . .	152
3.5	Conclusion . . . . .	153
<b>4</b>	<b>Symmetry Breaking and the Nitrate Ion</b>	<b>155</b>
4.1	Introduction . . . . .	155

4.2	The QM/MM division . . . . .	159
4.3	Probes of nitrate symmetry breaking . . . . .	160
4.3.1	Charges and Bond Order . . . . .	165
4.4	First step of the analysis : new coordinates . . . . .	167
4.4.1	The state 0 issue . . . . .	170
4.5	Kinetic analysis . . . . .	173
4.5.1	Bond Order Perspective . . . . .	173
4.5.2	Recrossing events . . . . .	174
4.5.3	A different excursion time choice . . . . .	175
4.5.4	Kinetic analysis to equilibrium populations . . . . .	177
4.5.5	Charge perspective on the dynamics . . . . .	179
4.6	Solvent mechanistic aspects of the symmetry breaking . . . . .	183
4.7	Concluding remarks . . . . .	185
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>187</b>
<b>A</b>	<b>Les conséquences de l'hydratation des anions</b>	<b>191</b>
<b>B</b>	<b>Le traitement de la polarisation dans Amoeba</b>	<b>195</b>
B.1	Les Multipôles atomiques . . . . .	195
B.2	La polarisation . . . . .	195
B.3	les Dipôles induits . . . . .	197
B.4	Généralité sur Amoeba . . . . .	198
<b>C</b>	<b>Une méthode hybride : La QM/MM</b>	<b>199</b>
C.1	Introduction . . . . .	199
C.2	Division du système . . . . .	200
C.3	Schéma additif, soustractif et énergies . . . . .	202
C.3.1	Additif . . . . .	202
C.3.2	Soustractif . . . . .	203
C.4	Les termes QM, MM et Limite . . . . .	205
C.4.1	Le terme Quantique . . . . .	205
C.4.2	Le terme MM . . . . .	206
C.4.3	Le terme Frontière . . . . .	206
C.4.4	Le terme QM-MM . . . . .	206



C.5	Interface QM/MM . . . . .	208
C.5.1	Atomes de Jonction, Orbitale Locale . . . . .	209
C.5.2	Position et interaction de l'atome de jonction (LA) . . . . .	210
C.5.3	D'un point de vue pratique . . . . .	212
C.5.4	L'interface CHARMM/GAMESS . . . . .	212

# Chapitre 1

## Introduction

Ce travail de thèse a porté sur l'étude théorique à l'échelle moléculaire de l'hydratation de différents anions.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'interprétation moléculaire des effets dits structurant et déstructurant de deux anions sur le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau les entourant. Cette classification des anions selon leur caractère structurant ou déstructurant remonte aux premières études de l'effet d'un sel sur la viscosité d'une solution aqueuse, et est désormais largement utilisée, non seulement en physico-chimie mais aussi en biochimie pour prévoir l'effet d'un ion sur la structure d'une protéine. Ce classement est cependant actuellement contesté en raison des interprétations contradictoires qui peuvent en être faites, et de l'absence de justification claire de ces effets. A partir de l'étude de deux halogénures, l'anion fluorure classé comme structurant et l'iodure considéré comme déstructurant, nous avons donc mené une étude de l'influence de ces ions sur la structure et la dynamique du réseau de liaisons hydrogènes de l'eau les entourant.

Dans une seconde partie, nous avons étendu notre approche à l'étude d'un anion moléculaire, l'anion nitrate  $\text{NO}_3^-$ . Notre but ici était double : tout d'abord, juger dans quelle mesure l'hydratation de cet anion moléculaire est similaire à ce que nous avons trouvé pour l'hydratation des anions halogénures atomiques, et évaluer si le nitrate peut être considéré en première approximation comme un "super-halogénure". Ensuite, nous avons également étudié l'influence de l'hydratation sur la structure du soluté. Dans le cas de l'anion nitrate, le champ électrique local créé par les molécules d'eau de la couche d'hydratation conduit à une rupture

de symétrie par rapport à la structure électronique en phase gazeuse, et les trois oxygènes ne sont plus équivalents, portant des charges partielles différentes et possédant des ordres de liaison N-O différents. Ceci se manifeste par l'élargissement de la bande de vibration antisymétrique du spectre infrarouge du nitrate en solution aqueuse.

Ces deux parties ont reposé sur des méthodologies similaires. Des simulations de dynamique moléculaire nous ont permis de déterminer la structure et la dynamique d'hydratation de ces ions. Dans le cas des anions halogénures, nous avons employé un champ de force polarisable, alors que dans le cas de l'anion nitrate, afin d'étudier l'effet du solvant sur la structure électronique, nous avons réalisé des simulations de dynamique mixte classique/quantique. Dans les deux cas, les trajectoires dynamiques ainsi obtenues sont analysées afin de comprendre les mécanismes régissant la relaxation de la couche d'hydratation et notamment la réorientation des molécules d'eau. Pour les différents systèmes étudiés, nous avons rationalisé la dynamique de réorientation à travers un modèle analytique de réorientation par sauts angulaires récemment développé dans l'équipe.

# Chapitre 2

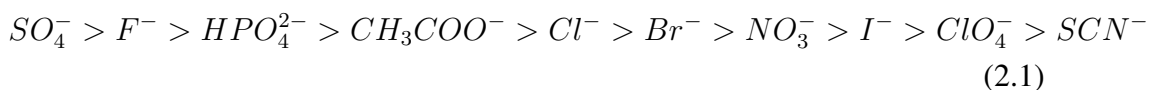
## Sur l'hydratation des halogénures

### 2.1 Introduction

L'interaction entre un ion et les molécules d'eau l'entourant en solution aqueuse joue un rôle central dans de très nombreux phénomènes en chimie physique et en biochimie[1, 2]. Ainsi il est bien connu que la mobilité d'un ion n'est pas simplement déterminée par la taille de l'ion, mais aussi par la force de l'interaction entre l'ion et les molécules d'eau[3, 4] : ceci explique que la mobilité ionique n'est pas proportionnelle à la taille de l'ion.

Historiquement, l'influence de la présence d'un sel sur les propriétés physiques d'une solution aqueuse a été d'abord étudiée à travers la viscosité : selon les ions et leur concentration, la viscosité de la solution saline est inférieure ou supérieure à celle de l'eau pure[5]. L'interprétation moléculaire habituelle est que certains ions, dits structurants, tendent à renforcer le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau, augmentant ainsi la viscosité. Réciproquement, les ions déstructurants tendent à déformer voire briser le réseau de liaisons hydrogènes et diminuent la viscosité.

Ce concept d'ions structurants et déstructurants est ainsi souvent évoqué pour expliquer la capacité des ions à faire précipiter ou à solubiliser les protéines en solution. La classification d'Hofmeister[6] ordonne les anions selon qu'ils font précipiter les protéines (à gauche) ou au contraire les solubilisent (à droite) :



Ici, la compétition entre les ions et les protéines pour être solvatés par l'eau serait à l'origine de l'évolution de la solubilité des protéines. Les ions structurants accaparaient une grande quantité d'eau et réduiraient en même temps le nombre de molécules d'eau disponibles pour solvater la protéine qui précipiterait alors. Mais l'interprétation moléculaire de cette classification, voire la validité même de la classification[6, 7], est encore largement controversée[8].

Le concept de structurant et déstructurant est largement débattu dans la littérature[8, 7, 9, 10], et une partie de la confusion autour de ces idées provient des différents sens donnés aux termes structurant et déstructurant. En effet, on classe souvent comme structurant un ion formant des liaisons fortes avec les molécules d'eau l'entourant : cet ion impose ainsi autour de lui une structure stable, mais qui peut être différente de la structure tétraédrique du réseau de liaisons hydrogènes de l'eau, auquel cas cet ion détruit la structure de l'eau[9]. De plus, les caractères structurants et déstructurants des ions sont parfois assimilés à leur capacité à faire précipiter les protéines, classant un ion qui fait précipiter les protéines comme structurant et un autre qui les solubilise comme déstructurant. Comme deux ions ayant le même effet sur la solubilité des protéines peuvent avoir des influences différentes sur la structure de l'eau, comme par exemple  $Na^+$  et  $K^+$ [10], une telle simplification semble dangereuse.

De plus, la façon dont un ion influence le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau autour de lui reste encore floue. La portée de l'influence d'un ion reste par exemple encore débattue. Alors que des simulations ont récemment suggéré que l'action d'un ion est identique à celle de la pression [11], c'est à dire non locale, différents travaux, notamment de spectroscopie infrarouge résolue en temps [12, 13] et, une combinaison de spectroscopie infrarouge, Raman et de simulations[14] concluent que les molécules d'eau ne sont pas affectées au-delà de la première couche d'hydratation.

Une investigation précise à l'échelle moléculaire de l'influence sur l'eau d'ions considérés comme structurants et déstructurants est donc nécessaire afin de clarifier cette discussion. Dans ce chapitre, après avoir explicité la définition que nous utiliserons pour distinguer ions structurants et déstructurants, nous justifierons notre choix des ions fluorure et iodure comme systèmes modèles, l'un structurant et l'autre déstructurant. Nous expliquerons ensuite brièvement notre méthodologie de simulation. Nous présenterons ensuite les principaux résultats de l'analyse

structurale menée sur le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau autour de chacun de ces deux ions. Nous détaillerons enfin notre approche dynamique de l'influence des ions structurant et déstructurant sur la labilité de la couche d'hydratation ; pour cela, nous nous baserons des travaux récemment menés dans l'équipe portant sur le mécanisme de réorientation de l'eau [15, 16] et son temps de résidence [17, 18] autour d'un ion. Nous concluons en dégagant une interprétation moléculaire des ions structurant et déstructurant.

## 2.2 Définition dynamique de structurant et déstructurant

Plusieurs définitions des termes structurant et déstructurant coexistent dans la littérature, ce qui est à l'origine d'une partie de la confusion actuelle. Des considérations purement structurales de l'influence des ions peuvent être contradictoires : un ion peut renforcer la structure de l'eau au sein de sa première couche d'hydratation mais la détruire au-delà, ou encore imposer une structure qui n'est pas celle de l'eau pure. Pour éviter ces confusions, nous adoptons une définition dynamique de structurant et déstructurant. Dans ce qui suit, nous appellerons structurant un ion qui ralentit la dynamique (en particulier rotationnelle) des molécules d'eau l'entourant par rapport au bulk. Réciproquement, un ion déstructurant désignera un ion qui accélère la dynamique des molécules d'eau dans sa première couche d'hydratation.

Expérimentalement, le caractère retardant ou accélérateur d'un ion sur la dynamique des molécules d'eau l'entourant a été d'abord mesuré par spectroscopie RMN[19, 20, 21, 22]. Plus récemment, des mesures de spectroscopie infrarouge femtoseconde ont observé la dynamique de réorientation de molécules d'eau autour d'anions[12, 13] et ont conduit à des conclusions différentes de celles de la RMN. Des travaux menés dernièrement dans l'équipe [15, 16] reposant sur des simulations de dynamique moléculaire et un modèle analytique ont permis de réconcilier ces différents résultats expérimentaux et d'en proposer une interprétation moléculaire.

### 2.3 Systèmes modèles : $F^-$ et $I^-$

Nous avons choisi comme systèmes modèles l'anion fluorure  $F^-$  pour les ions structurants et l'anion iodure  $I^-$  pour les ions déstructurants. Ces deux ions présentent en effet plusieurs avantages.

Tout d'abord, leurs caractères respectivement structurant et déstructurant sont largement reconnus [8, 20, 9, 14]. Ensuite, il s'agit de deux ions pour lesquels de nombreuses données à la fois expérimentales [23, 20, 9, 14, 13] et issues de simulations [24, 25, 26] sont disponibles. En particulier, la structure d'hydratation de ces deux ions a été bien caractérisée notamment par diffraction de neutrons et par rayons X comme détaillé plus loin 2.5.1. Comme ces deux ions sont des anions, les molécules d'eau les entourant pointent chacune un de leurs groupes OH vers eux, et la spectroscopie vibrationnelle résolue en temps de la vibration d'élongation OH reflète les modifications de l'environnement de cette liaison OH, et permet également par des mesures d'anisotropie de suivre sa réorientation.

Ces deux ions étant atomiques, ils sont donc totalement symétriques et les molécules d'eau les entourant sont toutes équivalentes, ce qui simplifiera leur étude.

On note enfin que la dynamique d'hydratation d'un halogénure intervient également dans la réorganisation de l'environnement aqueux lors de la dissociation d'un acide halogéné en solution aqueuse[27].

### 2.4 Méthodologie de simulation

La présence d'une charge ponctuelle sur l'anion fluorure ou iodure polarise les molécules d'eau avoisinantes. On anticipe que cette polarisation affecte la dynamique et on cherche à la décrire à travers le champ de force utilisé.

Ceci exclut donc les champs de force de dynamique moléculaire classique où les interactions coulombiennes sont exclusivement décrites par des charges ponctuelles fixes. Dans ces modèles l'effet de polarisation est inclu de façon empirique par une description moyennée. Ces modèles sont très bons pour modéliser les systèmes où les fluctuations de polarisation ne jouent pas un rôle important, comme par exemple les milieux de faible polarisabilité, ou sans champ électrique fort.

Comme aucune liaison covalente n'est formée ou rompue, pour la simulation de solutions d'halogénures l'utilisation d'un champ de force polarisable est suffisante, sans avoir besoin d'utiliser des simulations de dynamique moléculaire premiers principes par exemple. Nous avons choisi le champ de forces Amoeba, contenu dans le programme de dynamique moléculaire Tinker [28] - [29], et dont nous présentons les caractéristiques dans l'annexe (B).

Nous avons réalisé deux ensembles de simulations différents, l'un autour du fluorure, l'autre autour de l'iodure afin d'étudier la solvation des halogénures. Chaque ensemble est composé de plusieurs simulations dont l'ensemble a une durée de plus de 1 nanoseconde. Chaque simulation est divisée en une équilibration de 200 picosecondes minimum à 300 Kelvin (ensemble canonique), suivie d'une simulation dans l'ensemble microcanonique sur laquelle se base l'étude de la solvation. Le pas de temps est 1 femtoseconde. On extrait une configuration toute les 5 fs. Les interactions électrostatiques sont traitées grâce à la sommation d'Ewald [30]. Le rayon de coupure des interactions de Van der Waals ainsi que les paramètres d'Ewald sont les mêmes pour toutes les simulations.

Enfin, le système simulé est une boîte cubique, avec des conditions aux bords périodiques, contenant 499 molécules d'eau et 1 soluté ( $F^-$ ,  $I^-$ ). La taille de la boîte est déterminée afin de rendre compte de la densité expérimentale [31] d'une solution ionique contenant l'halogénure considéré (NaF, NaI) de concentration  $0.111 \text{ mol L}^{-1}$ .

Les approximations nécessaires à la construction d'un champ de force sont nombreuses (rayon de coupure des interactions électrostatiques, amortissement des interactions à courte distance...). La comparaison avec les résultats expérimentaux permettra de confirmer la validité de nos résultats.

## 2.5 Analyse structurale

### 2.5.1 Données expérimentales

Nous présentons d'abord les différents résultats expérimentaux disponibles permettant de caractériser la structure de la couche d'hydratation des ions fluorure et iodure.



### Expérience de diffraction des rayons X

La Diffraction des rayons X donne accès à certaines caractéristiques de la paire d'atomes p-q, comme le nombre de coordination, la racine carrée du déplacement de la paire, les maxima et minima des distributions radiales etc. La diffraction permet d'obtenir la distance entre les atomes p et q, qui est difficile à mesurer directement par d'autres méthodes. Dans le tableau 2.1 nous avons reporté un certain nombre de résultats issus d'expériences de diffraction de rayons X pour différentes solutions à plusieurs concentrations [23]. Les solutions étudiées sont relativement concentrées afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit, ceci peut poser quelques problèmes pour les comparer avec nos simulations effectuées à très faible concentration.

Les premières mesures montrent le maximum de la distribution radiale  $g_X O(r)$  pour le fluorure aux alentours de 2.6-2.7 Å, associé à un nombre de coordination situé entre 4.0 et 6.0. On note la stabilité de ces valeurs malgré la grande disparité dans les concentrations et malgré les différents contre-ions. Les mesures pour l'iodure ne présentent pas une convergence aussi claire, le premier maximum est à 3.55-3.70 Å et le nombre de coordination s'étend entre 4.0 et 9.6 .

La couche de solvation du fluorure est plus restreinte que celle de l'iodure à cause de son plus petit rayon atomique. Le manque de précision sur le nombre de coordination ne permet pas de les comparer, en revanche, on peut supposer que la structure de la couche de solvation de l'iodure, plus difficile à définir, engendre cette faible précision dans les mesures.

### Expérience de diffraction de neutrons

Les atomes d'hydrogène sont peu visibles par la méthode de diffraction des rayons X (faible pouvoir de diffraction). La diffraction de neutrons (NS) permet de mesurer la distance interatomique entre un atome donné et un atome d'hydrogène (remplacé par du Deutérium). De ce fait la distribution radiale des atomes d'hydrogène ainsi que l'orientation moyenne des molécules (notamment si c'est de l'eau) sont accessibles.

Soper et al. [9] [10] ont conduit des expériences de diffraction de neutrons afin de reconstruire la structure de l'eau autour du fluorure et de l'iodure. De plus pour affiner les observations issues de l'expérience, ils ont réalisé des simulations

Sel	rapport $H_2O$ /(mole de sel)	$r_{XO}$ Å	$n_{XO}$	méthode
$NH_4F$	3.6	2.69	6.0	X
-	24,11	2.62	4.5	X
$KF$	13.3-27	2.62	4.5	X
$CsF$	2.3-8.0	2.92	4-6	X
$NH_4I$	8.2	3.61	6	X
$LiI$	129.6	3.70	4.2	X
-	10.0	3.70	9.6	X
-	25.0	3.63	6.9	X,MD
-	20,9.2	3.58,3.58	8.3,7.7	X
-	20,9.2	3.55,3.59	5.6,4.7	X
$NaI$	7.0	3.60	6.4	X
$KI$	108,19.5	3.70	4.2	X
-	8.4	3.70	9.6	X
$ZnI$	18-55	3.55-3.63	3.4-0.8	X
-	5,10	3.56,3.57	4.5,6	X
-	5.0	3.60	6	X
-	5,10	3.57,3.54	5.6	X
$ErI$	41.7	3.60	6.3-7.0	X

TAB. 2.1 – Données structurales provenant des expériences de diffraction des rayons X pour  $I^-$  et  $F^-$  [23].

Sel	(Nbre mol. sel)/(100 mol. $H_2O$ )	$r_{XO}$ Å	$r_{XH}$ Å	$n_{XO}$	$n_{XH}$
<i>KF</i>	1.2	2.5-2.6	1.5-1.6	6.9	6.7
-	2.4	-	-	6.0	5.7
-	4.8	-	-	5.2	5.0
<i>KI</i>	1.2	3.6	2.5-2.6	6.7	5.8
-	2.4	-	-	6.6	5.3
-	4.8	-	-	7.1	4.7

TAB. 2.2 – Données structurales provenant des expériences de diffraction des neutrons pour  $I^-$  et  $F^-$  issues des références [9] [10].

numériques qui doivent non seulement reproduire la figure de diffraction qu'ils ont obtenue, mais qui prennent en compte des quantités telles que la charge, la polarité des molécules d'eau et les liaisons hydrogènes (méthode EPSR).

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées à diverses concentrations. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.2.

L'influence de la concentration sur les distances caractéristiques de la solution est négligeable, en revanche le nombre de coordination change. Les maxima des distributions sont cohérents avec les expériences de diffraction des rayons X. La différence entre les maxima de  $g_{XO}(r)$  et  $g_{XH}(r)$  est approximativement de 1.0 Å (figures 2.2 - 2.5), ce qui correspond à la longueur d'une liaison OH. On peut conclure que les molécules de la première couche ont en moyenne un hydrogène qui pointe vers l'halogénure.

Le nombre de coordination autour du fluorure diminue avec l'augmentation de la concentration, traduisant la baisse du nombre de molécules d'eau "disponibles" pour solvater l'anion. L'évolution du nombre de coordination autour de l'iodure est plus énigmatique, cependant, comme le souligne Soper et comme nous l'avions évoqué dans la section précédente, la difficulté de définir la première couche de solvation engendre une grande incertitude sur ces résultats.

Chaque halogénure forme approximativement 6 liaisons hydrogènes avec le solvant (Fig. 2.1). Ces liaisons ne sont pas aussi fortes pour l'iodure que pour le fluorure, en effet la distribution [9] de l'angle formé par la liaison OH et l'halogénure s'étend entre 0 et 10 degrés pour le fluorure et entre 0 et 20 degrés pour l'iodure.

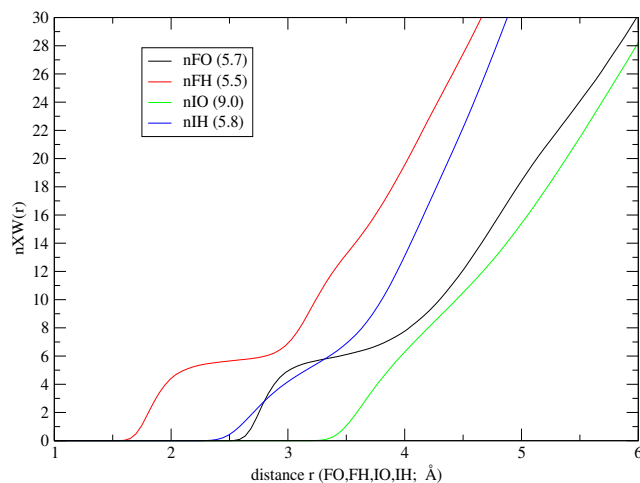


FIG. 2.1 – Intégration des distributions radiales ( $g_{XO}(r)$  et  $g_{XH}(r)$ ) pour le fluorure et l'iodure. On reporte aussi les nombres de coordination pour le fluorure et l'iodure (valeur de l'intégrale au premier minimum des  $g(r)$ ).

Nous reviendrons sur ce phénomène dans la section 2.5.4.

## 2.5.2 Les simulations numériques

Afin de pouvoir comparer les performances du champ de forces Amoeba, nous avons comparé les résultats structuraux à ceux issus de 2 simulations réalisées avec des techniques différentes de la littérature. Une simulation basée sur la méthode QM/MM [24] autour du fluorure et une simulation basée sur la méthode Car-Parrinello [25] autour de l'iodure. La simulation QM/MM est effectuée à 300 Kelvin dans un ensemble canonique, la région QM, qui comprend le fluorure et les molécules d'eau dans un rayon de  $3.8 \text{ Å}$ , est traitée par la méthode Hartree-Fock avec la base D95V+ [32]. La simulation Car-Parrinello est effectuée dans les mêmes conditions (300K, NVT).

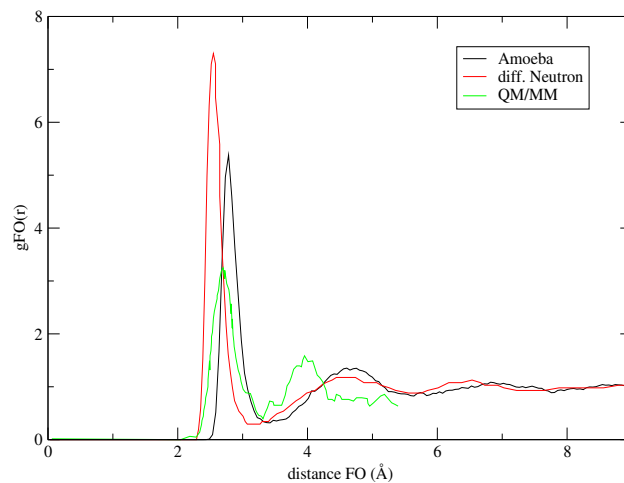


FIG. 2.2 – Comparaison entre des distributions radiales entre le Fluorure et les Oxygènes ; pour le champ de force Amoeba, une simulation QM/MM [24] et une expérience de diffusion de neutrons [9].

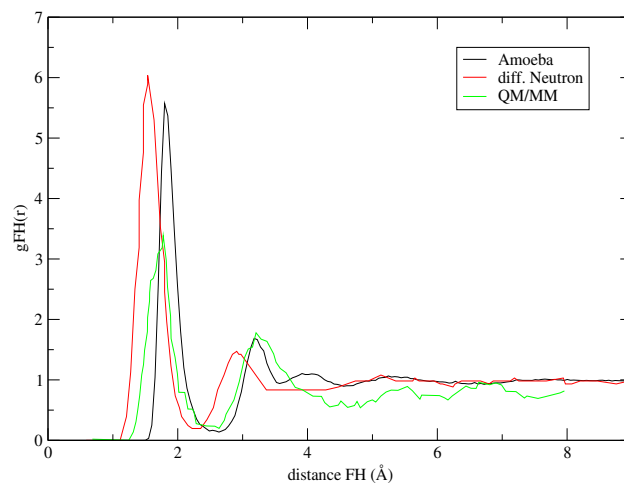


FIG. 2.3 – Comparaison entre les distributions radiales entre le Fluorure et les Hydrogènes ; pour le champ de force Amoeba, une simulation QM/MM [24] et une expérience de diffusion de neutrons [9].

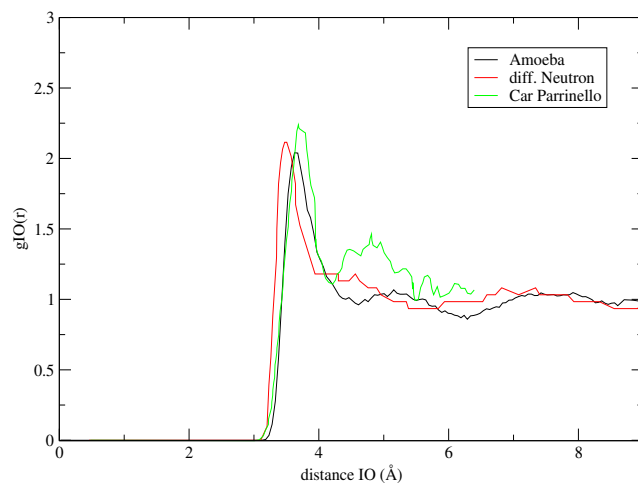


FIG. 2.4 – Comparaison entre les distributions radiales entre l’Iodure et les Oxygènes ; pour le champ de force Amoeba, une simulation Car-Parrinello [25] et une expérience de diffusion de neutrons [9].

### 2.5.3 Comparaison des résultats

Les allures des distributions radiales du fluorure (Figs. 2.2,2.3) issues de nos simulations et de la diffraction de neutrons sont proches, le premier pic de  $g_{FO}(r)$  est intense ( $\approx 7.0$  pour NS et  $\approx 5.3$  pour Amoeba) et localisé. La deuxième couche est plus faible et plus étendue. On observe un décalage vers des distances plus éloignées du fluorure par rapport aux résultats de la diffraction de neutrons pour Amoeba. La QM/MM présente un premier pic  $g_{FO}(r)$  moins intense ( $\approx 3.2$ ) que les deux autres distributions et une deuxième couche plus proche et plus structurée que pour les autres données. Les observations sur la distribution radiale des hydrogènes sont similaires, on remarque que les intensités des deux premiers pics de la diffraction de neutrons et d’Amoeba sont du même ordre.

Comme les distances des maxima des distributions radiales de nos simulations sont en accord avec celles des expériences de diffraction de rayon X, on peut accorder une bonne confiance à nos résultats.

Le profil de la distribution radiale autour de l’iodure est radicalement différent de celui du fluorure. Le premier pic de  $g_{IO}(r)$  est assez faible ( $\approx 2.1$ ) et comme

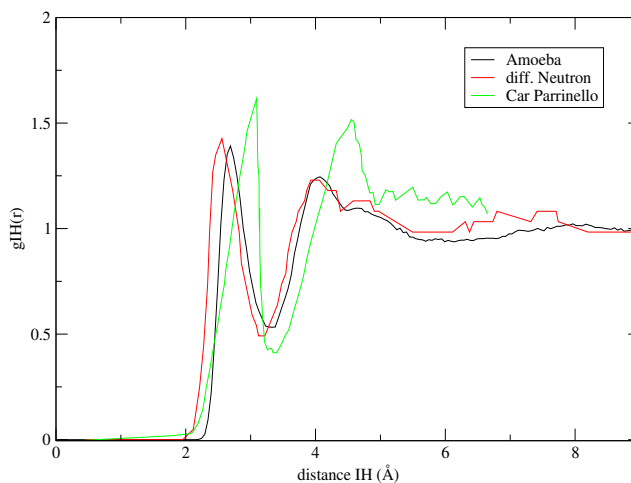


FIG. 2.5 – Comparaison entre les distributions radiales entre l’Iodure et les Hydrogènes ; pour le champ de force Amoebe, une simulation Car-Parrinello [25] et une expérience de diffusion de neutrons [9].

dit précédemment, le premier minimum est assez difficile à discerner précisément. La frontière entre la première et la deuxième couche n’est pas bien déterminée (les résultats des simulations Car-Parrinello et dans une moindre mesure Amoebe présentent un vague minimum). La distribution radiale des hydrogènes est bien structurée grâce aux liaisons hydrogènes entre l’iodure et l’eau.

Ces distributions radiales sont assez semblables, mais on note l’apparition d’une deuxième couche très structurée pour les simulations Car-Parrinello. On peut conclure de ce point de vue la que nos simulations se comparent assez bien aux résultats de la diffraction de neutrons.

Dans le tableau, 2.3 on résume les données exposées plus haut. On remarque des différences entre les nombres de coordination. Pour l’iodure la disparité vient du manque de précision dans la définition de la première couche.

De plus, pour le fluorure  $n_{FO} \approx n_{FH}$ , ce qui implique que pratiquement toutes les molécules d’eau dont l’oxygène se situe dans la première couche, forment une liaison hydrogène avec le fluorure.

Les nombres de coordination des oxygènes et des hydrogènes autour de l’io-

Halogénure	$r_{XO}$ Å	$r_{XH}$ Å	$n_{XO}$	$n_{XH}$	méthode
$F^-$	2.62-2.92	-	4.0-6.0	-	Diff. X [23]
-	2.5-2.6	1.5-1.6	5.2-6.9	5.0-6.7	Diff. Neutr. [9]
-	2.7	1.75	4.6	6.0	QM/MM [24]
-	2.8	1.8	5.7	5.5	Amoeba
$I^-$	3.55-3.7	-	4.0-9.6	-	Diff. X [23]
-	3.5	2.55	6.7-7.1	4.7-5.8	Diff. Neutr. [9]
-	3.7	3.1	6.6	6.0	Car-Parrinello [25]
-	3.65	2.7	9.0	5.8	Amoeba

TAB. 2.3 – Comparaison des données sur la structure des différentes sources avec celles de notre simulation.

halogénure	$F^-$ (Å)		$I^-$ (Å)	
couches	min	max	min	max
1ere	0.0	3.3	0.0	4.3
2eme	3.3	5.7	4.3	6.2
3eme	5.7	9.0	6.2	9.0
bulk	9.0	12.0	9.0	12.0

TAB. 2.4 – Définition des couches de solvation des halogénures d’après les distributions radiales.

ture sont différents,  $n_{IO} \approx 9.0$  et  $n_{IH} \approx 5.8$ . Cela veut dire que seulement une partie des molécules d’eau de la première couche forment effectivement une liaison hydrogène avec l’iode.

De plus on remarque que le nombre moyen de liaisons hydrogènes (qui correspond au nombre de coordination d’atome d’hydrogène) du fluorure et de l’iode est approximativement le même,  $n_{FH} \approx n_{IH}$ .

Finalement grâce aux distributions radiales on peut définir les limites en distances des couches de solvations que nous utiliserons par la suite.

Nous avons pris les frontières de la première couche très légèrement inférieures (tableau 2.4) à la distance du premier minimum - au pied du pic de la première couche - afin de diminuer la pollution (notamment dans le cas de l’iode) que



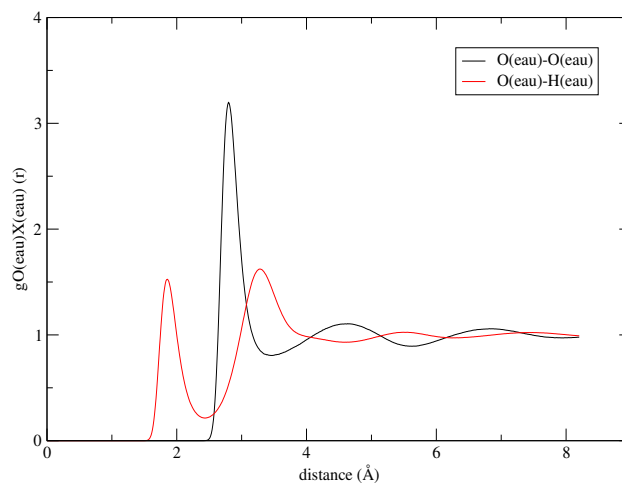


FIG. 2.6 – Les distributions radiales pour les molécules d’eau Amoebe.

des molécules d’eau à la frontière entre première et deuxième couche pourraient exercer sur les propriétés extraites (temps de résidence des molécules d’eau dans la couche d’hydratation, temps de réorientation etc.) de l’analyse de la première couche sans pour autant trop tronquer la première couche (on ne considère que les molécules d’eau appartenant au premier pic de la rdf, ce qui est suffisamment strict).

Au préalable à l’étude de l’influence des halogénures sur le solvant on représente les distributions radiales  $g_{OO}(r)$  et  $g_{OH}(r)$  pour le modèle d’eau d’Amoebe dans la section 2.6.

Dans cette section, on a pu valider nos simulations en comparant nos nombres de coordination et nos distributions radiales à ceux et celles des expériences de diffraction de rayons X [23] et de neutrons [9] d’une part et à ceux et celles d’autres simulations numériques [24, 25] d’autre part. De plus, on a pu définir les caractéristiques géométriques des couches d’hydratation de  $F^-$  et  $I^-$  grâce aux distributions radiales (figs. 2.2-2.5).

Par la suite, nous avons réalisé une étude de la structure orientationnelle des molécules d’eau dans le voisinage des halogénures afin de comparer une nouvelle fois nos simulations avec les expériences de diffraction de neutrons [9] puis nous

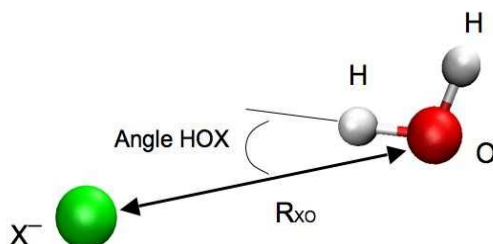


FIG. 2.7 – Définition de la distance entre la molécule d'eau et l'halogénure, et de l'angle  $\widehat{HOX}$ .

étudierons le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau dans le voisinage des halogénures pour extraire l'influence directe des solutés sur la structure du solvant.

#### 2.5.4 La structure orientationnelle unidimensionnelle

La diffraction de neutrons extrait l'orientation des molécules d'eau par l'intermédiaire des distances OH.

On peut donc comparer l'orientation moyenne des molécules d'eau autour des halogénures afin de voir, d'une part si l'on obtient un comportement similaire à celui de l'expérience et, d'autre part d'approfondir et justifier les caractéristiques de la structure orientationnelle.

Dans un premier temps, en utilisant la définition des couches d'eau, on extrait les angles  $\widehat{HOX}$  (angles formés entre un hydrogène, l'oxygène d'une molécule d'eau et l'halogénure) selon la couche de la molécule d'eau considérée. Les figures 2.8, 2.9, 2.10 représentent la première, la deuxième et la troisième couche accompagnées de la quatrième couche respectivement. On postule que la quatrième couche d'hydratation correspond au bulk.

La première couche de solvation de l'iodure et du fluorure présente 2 pics

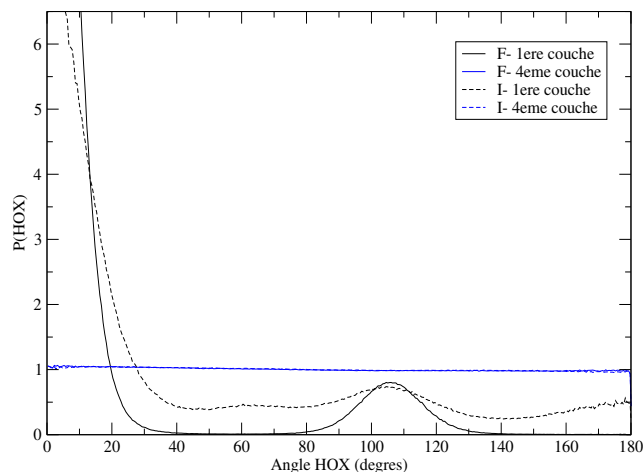


FIG. 2.8 – Comparaison de l'angle HOX des molécules d'eau situées dans la première couche d'hydratation du Fluorure, de l'Iodure et du bulk.

(Fig. 2.8). Le pic centré en 0 représente les caractéristiques des liaisons OH liées par liaisons hydrogènes à l'halogénure. Le pic aux grand angles ( $\approx 105$  degrés) correspond aux liaisons OH des mêmes molécules d'eau non liées à  $X^-$ . Le pic intense du fluorure s'étend jusqu'à 20 degrés, pour l'iodure il s'étend jusqu'à 27 degrés : ceci est en accord avec des liaisons hydrogènes avec  $F^-$  plus fortes qu'avec  $I^-$ .

Enfin dans le cas de l'iodure, on remarque un pic très faible aux alentours de 60 degrés. On retrouve ce pic dans la deuxième couche de l'iodure ce qui révèle une faible pollution des molécules d'eau de la deuxième dans la première couche.

La deuxième couche montre un faible pic vers  $35^\circ$  pour le fluorure et centré à  $60^\circ$  pour l'iodure, ces pics - observés aussi par l'expérience de diffraction de neutrons [9] - sont caractéristiques des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau de la deuxième et celles de la première couche.

Nous verrons plus loin que la première et la deuxième couche du fluorure sont séparées très distinctement (espace sans molécule d'eau), contrairement à celles de l'iodure qui s'enchevêtrent.

Par conséquent, les droites qui relient par les oxygènes d'une molécule d'eau

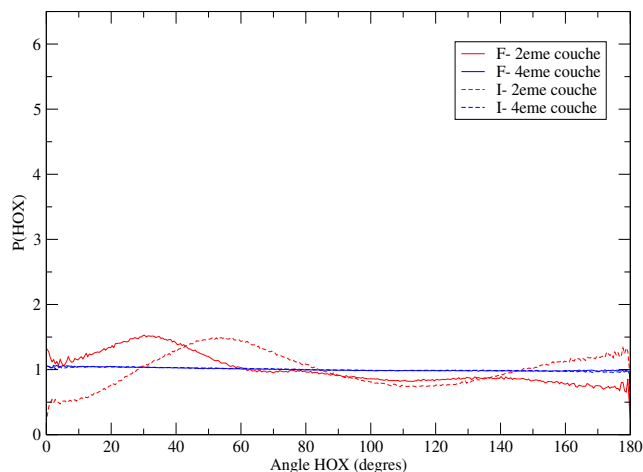


FIG. 2.9 – Comparaison de l'angle HOX des molécules d'eau situées dans la deuxième couche d'hydratation du Fluorure, de l'Iodure et du bulk.

de la première et de la deuxième couche ont une direction plus proche du vecteur radial dont l'origine est  $X^-$  dans le cas du fluorure que dans celui de l'iodure. Or les liaisons hydrogènes entre ces molécules ont comme direction préférentielle ces droites.

Elles sont donc à l'origine des pics observés à  $35^\circ$  et à  $60^\circ$  dans la figure 2.9.

Les structures d'orientation de la troisième et la quatrième couche ne subissent pas d'influence significative de la part des halogénures.

On a donc mis en évidence et justifié une structure orientationnelle (faible) pour la deuxième couche des deux halogénures, laquelle était déjà observée par les expériences de diffraction de neutrons [9].

### 2.5.5 Angle HOX et distance OX : distribution bidimensionnelle

Dans la section précédente nous avons mis en évidence une structure pour l'orientation des molécules d'eau de la deuxième couche d'hydratation des halogénures. Cette structure révèle un plus grand angle  $\widehat{X-OH}$  pour les molécules

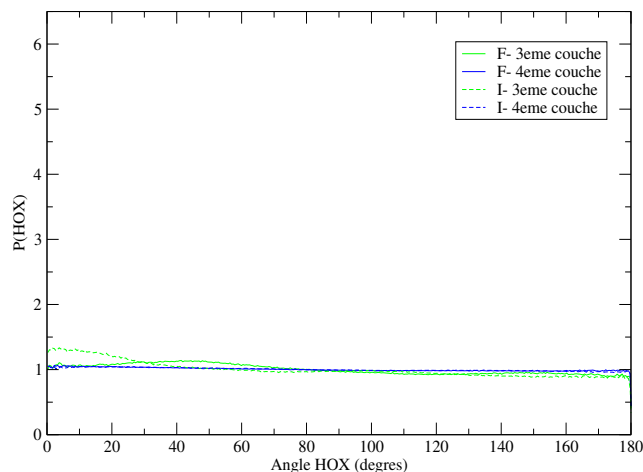


FIG. 2.10 – Comparaison de l'angle HOX des molécules d'eau situées dans la troisième couche d'hydratation du Fluorure, de l'Iodure et du bulk.

d'eau dans la deuxième couche de  $I^-$  que pour celles de  $F^-$ . Afin de compléter l'analyse de l'influence des halogénures sur la structure orientationnelle de l'eau, on trace la distribution 2D de l'angle entre les liaisons OH et l'anion, en fonction de la distance entre la molécule d'eau et l'halogénure  $g(r, \theta)$ . Ces distributions sont les extensions en deux dimensions des distributions de la section précédente, on retrouve donc les mêmes caractéristiques que celles-ci.

Les figures 2.11 et 2.12 montrent deux pics dans la première couche correspondants aux hydrogènes liés aux halogénures et à ceux liés aux molécules d'eau déjà liées par leur autre hydrogène au soluté. Les pics des deuxième couches sont très bien identifiables dans le cas du fluorure, moins pour l'iodure.

De plus on remarque la présence de molécules d'eau qui ne forment pas de liaison hydrogène avec  $I^-$  dans la première couche (espace compris entre 3.5-4.5 Å et 40-80 degrés) contrairement au cas de  $F^-$ . Ceci confirme la tendance entrevue grâce aux nombres de coordination : certaines molécules d'eau de la première couche de solvation de l'iodure ne sont pas liées par liaison hydrogène au soluté.

Enfin il existe pour  $F^-$  une zone de l'espace où il n'y a aucune molécule d'eau.

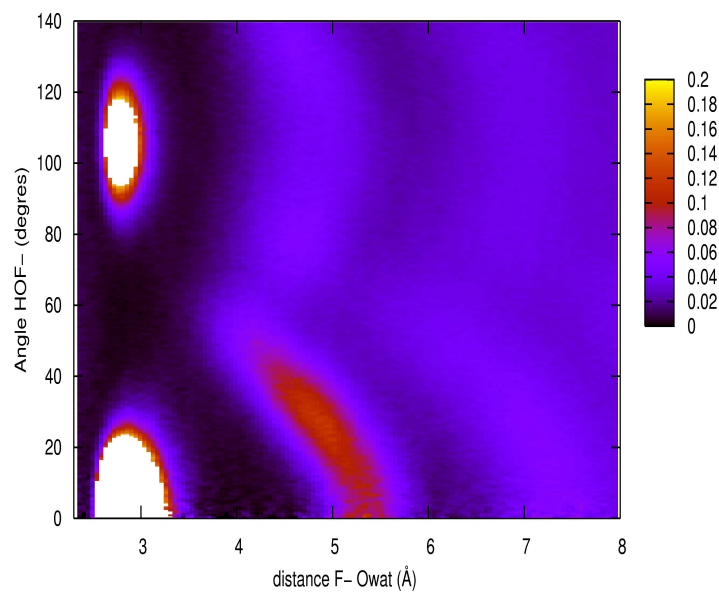


FIG. 2.11 – Distribution 2D distance Fluorure-Oxygène et angle HOF.

Au contraire pour  $I^-$ , la distribution des molécules d'eau s'étend de manière continue avec très peu de zone d'exclusion. Ceci justifie la différence dans la structure orientationnelle des deuxième couches discutée dans la section 2.5.4.

L'influence des halogénures sur la structure des molécules dans leur voisinage est significative (sur la première et la deuxième couche). L'orientation moyenne des molécules d'eau par rapport à l'halogénure évolue selon s'il s'agit du  $I^-$  ou du  $F^-$ .

A travers ces résultats, on peut déterminer la forme de la couche d'hydratation du fluorure et de l'iodure. On remarque qu'il existe une grande séparation entre la première et la deuxième couche pour  $F^-$  et un mélange entre la première et la deuxième couche pour  $I^-$ . Afin de confirmer ces résultats et pour faire une étude préliminaire de l'influence des deux halogénures sur la structure du solvant, nous avons extrait par la suite l'évolution du nombre de liaisons H échangées par les molécules d'eau selon leur distance avec  $X^-$ .

### 2.5.6 Evolution des liaisons Hydrogènes des molécules d'eau

Ici nous étudions l'évolution du nombre de liaisons hydrogènes totales (i.e. toutes les liaisons hydrogènes sont comptées, quelles soient entre molécules d'eau

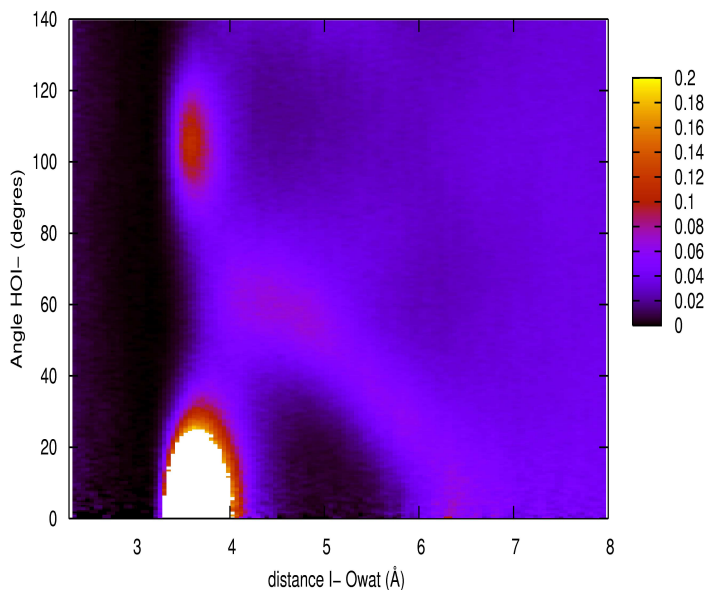


FIG. 2.12 – Distribution 2D distance Iodure-Oxygène et angle HOI.

paramètre liaison H	$H_2O - H_2O$	$F^- - H_2O$	$I^- - H_2O$
distance X-O (Å)	3.45	3.3	4.3
distance X-H (Å)	2.4	2.5	3.3
angle $\widehat{HOX}$ (degrés)	30	30	30

TAB. 2.5 – Définition des liaisons hydrogènes des deux simulations.

ou avec le soluté), acceptées ou données par les molécules d'eau selon la distance de leur oxygène à l'halogénure, cette évolution est représentée en parallèle de  $g_{XO}(r)$  dans les figures 2.13 et 2.14.

Le tableau 2.5 contient la définition des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau, et pour les deux halogénures que nous utilisons par la suite.

On constate que le nombre de liaisons hydrogènes par molécules ( $n_H^{tot}$ ) tend approximativement vers 3 pour l'eau loin du soluté ("bulk"). L'environnement d'une molécule d'eau en phase liquide n'est donc pas complètement tétraédrique ( $n_H^{tot} = 4$ ).

Le profil du nombre  $n_H^{tot}$  suit celui de la distribution radiale des oxygènes pour les deux halogénures.

Pour le fluorure le nombre  $n_H^{tot}$  de la première couche culmine à 2.9 environ

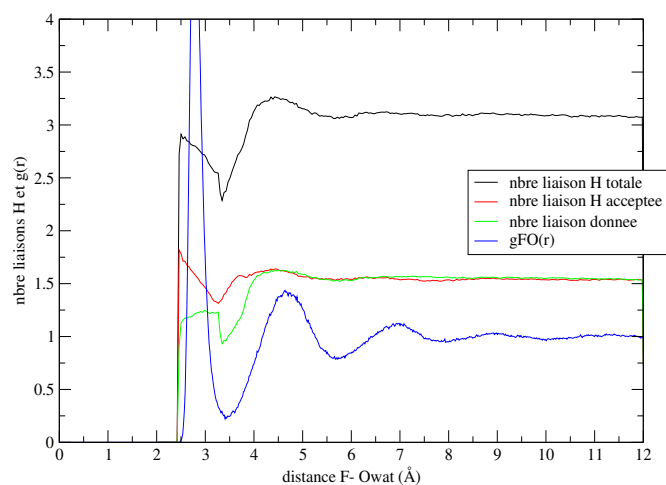


FIG. 2.13 – Evolution des liaisons Hydrogènes des molécules d’eau autour du fluorure (selon la distance F-Owat).

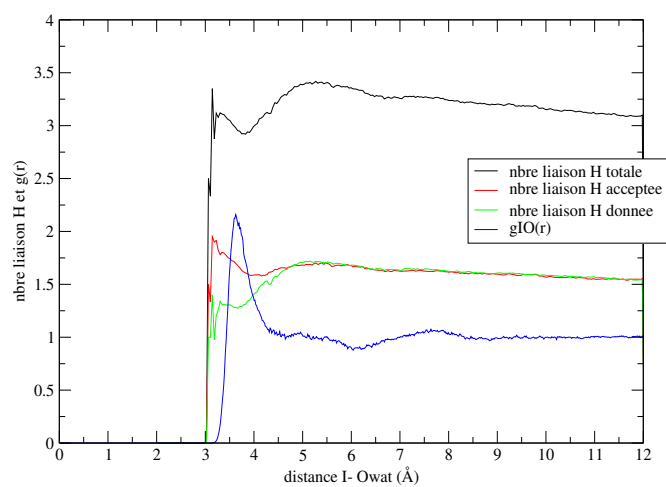


FIG. 2.14 – Evolution des liaisons Hydrogènes des molécules d’eau autour de l’iodure (selon la distance I-Owat).



alors que pour l'iodure le pic culmine au dessus de 3.2. La création d'une liaison hydrogène avec le fluorure fait diminuer le nombre de liaisons H avec les molécules d'eau des alentours, alors que ce nombre est un peu supérieur à celui du bulk pour l'iodure.

La favorisation de la liaison H avec le fluorure par les molécules d'eau - contrairement à celle avec l'iodure - est particulièrement frappante si l'on regarde le nombre de liaisons H données ( $n_H^{don}$ ) et acceptées ( $n_H^{acc}$ ) dans la première couche. Pour le fluorure,  $n_H^{don}$  est pratiquement constant et égal à 1.2 pour toute la première couche et pour l'iodure le nombre fluctue entre 1.3 et 1.5. Cette différence vient de la force de la liaison  $F^- \cdots HOH$  qui stabilise les molécules d'eau de la première couche qui n'ont pas besoin de donner de liaison H avec les molécules d'eau contrairement au cas de l'iodure.

De plus, une nette différence de comportement apparaît juste après la première couche. Dans le cas du fluorure les molécules d'eau de cette région sont sous-coordonnées ( $n_H \approx 2.3$ ) alors pour l'iodure les molécules restent coordonnées assez significativement ( $n_H \approx 2.9$ ). Il y a donc une zone - juste à la frontière de la première couche - instable pour les molécules d'eau autour de  $F^-$  qui n'existe pas pour  $I^-$ . Cela justifie que les premières et deuxième couches du fluorure soient si bien séparées contrairement au cas de l'iodure. Ce phénomène vient essentiellement de la taille de la première couche des halogénures. Le fluorure possède un petit rayon atomique, donc le volume "accessible" par les molécules d'eau dans la première couche est plus réduit que celui de l'iodure.

Enfin, on a reproduit la forme des couches d'hydratation du fluorure et de l'iodure dans les figures 2.15 et 2.16. La première couche de l'iodure contient des espaces où les molécules d'eau peuvent s'insérer sans pour autant se lier à  $I^-$  (qui serait trop coordonné dans ce cas), elles créent alors des liaisons hydrogènes avec les molécules de la première couche. Ces espaces interstitiels n'existent pas dans le cas de  $F^-$  dont l'encombrement de la couche de solvation est important à cause de son volume réduit.

En conclusion, la taille de la première couche de l'iodure permet aux molécules de la deuxième couche de se réarranger de manière plus désordonnée tout en maintenant le nombre de liaisons hydrogènes échangées par les molécules d'eau de la première couche proche de celle du bulk ( $\sim 3$ ). Par contre la taille réduite de la première couche du fluorure contraint les molécules d'eau, à s'ordonner pour

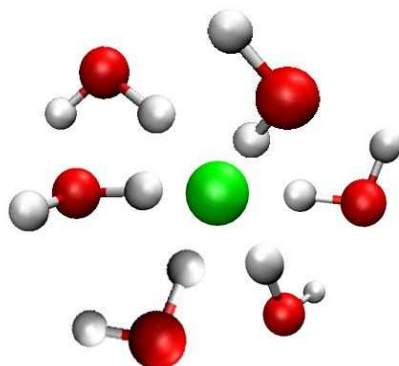


FIG. 2.15 – Dessin de la première couche de solvation du fluorure. Les molécules d’eau sont “serrées” afin de partager une liaison hydrogène avec  $F^-$ .

favoriser les liaisons hydrogènes échangées avec le fluorure ce qui engendre la séparation entre les couches d’hydratation.

### 2.5.7 Les paramètres tétraédriques

Dans cette section et dans la suivante, nous évaluons l’influence de  $F^-$  et  $I^-$  sur la structure de l’eau (réseau de liaison hydrogène). D’après ce que nous avons démontré dans la section précédente l’environnement d’une molécule d’eau dans le “bulk” n’est pas un tétraèdre idéal. Cependant, on peut évaluer le caractère tétraédrique des molécules d’eau selon la distance avec l’halogénure afin de mettre en évidence l’influence de celui-ci.

Pour cela on calcule pour chaque molécule d’eau la différence angulaire et radiale de la configuration instantanée de ces quatre plus proches voisins à la configuration tétraédrique idéale [33] [34].

On calcule deux paramètres, le paramètre tétraédrique radial [33]

$$C_r = \frac{1}{N_{wat}} \sum_i^{N_{wat}} \frac{1}{3} \sum_j^4 \frac{(r_{i,j} - r_{i,moy})^2}{4r_{i,moy}^2} \quad (2.2)$$

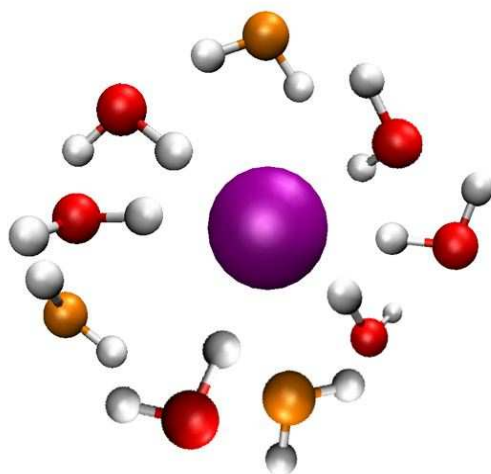


FIG. 2.16 – Dessin de la première couche de solvation de l'iodure. La taille de l'iodure crée des espaces libres dans la première couche où des molécules d'eau (orange) non liées à  $I^-$  s'insèrent. Ces molécules d'eau créent indistinctement des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la première ou de la deuxième couche.

avec  $N_{wat}$  le nombre de molécules d'eau dans la couche considérée,  $r_{i,j}$  la distance entre la molécule  $i$  et sa plus proche molécule d'eau voisine  $j$ ,  $r_{i,moy} = (r_{i,1} + r_{i,3} + r_{i,2} + r_{i,4})/4$  la distance moyenne de la molécule  $i$  avec les quatre molécules d'eau les plus proches.

Le paramètre angulaire [33] est :

$$C_\theta = \frac{1}{N_{wat}} \sum_i \frac{3}{32} \sum_j^4 \sum_{k \neq j1}^4 (\cos \phi_{i,j,k} + 1/3)^2 \quad (2.3)$$

Avec  $N_{wat}$  le nombre de molécules d'eau dans la couche considérée et  $\phi_{i,j,k}$  l'angle entre les deux plus proches oxygènes des molécules d'eau voisines  $j$  et  $k$  avec  $i$  ( $\widehat{jik}$ ). Il faut noter que les halogénures ne sont pas pris en compte dans les plus proches voisins.

Les deux paramètres définis dans les équations 2.2 et 2.3 sont sans dimension et ils sont compris entre 0 et 1.  $C_r$  mesure la variance de la distance entre les plus proches voisins et la molécule centrale. Pour le tétraèdre parfait  $C_r = 0$  et si la configuration dérive,  $C_r$  augmente pour atteindre la valeur maximale de 1 pour une configuration très éloignée d'un tétraèdre, par exemple où trois plus proches voisins ont la même position que la molécule centrale (impossible).  $C_\theta = 0$  si les angles de la configuration considérée correspondent au tétraèdre parfait et  $C_\theta = 1$  si on atteint, par exemple, la situation non tétraédrique où toutes les liaisons aux plus proches voisins sont superposées les unes aux autres.

Les figures 2.17 et 2.18 reportent les résultats pour chaque couche autour de  $F^-$  et  $I^-$ . Les molécules de la première couche ont un caractère bien moins tétraédrique que celles des autres couches, car l'halogénure occupe un site autour des molécules d'eau. En revanche les paramètres des autres couches tendent progressivement vers ceux du "bulk".

La différence de comportement entre le fluorure et l'iodure n'est pas très significative et l'évolution pour chaque couche est similaire.

Sur les figures 2.19 et 2.20, nous avons représenté la différence entre les distributions issues de  $F^-$  et  $I^-$ . Outre le fait que l'amplitude de la différence est faible, on ne peut pas extraire un caractère tétraédrique plus marqué pour les molécules de l'un ou de l'autre des solutés.

Par exemple les molécules de la première couche du fluorure ont un caractère tétraédrique moins important selon  $C_r$  et plus important selon  $C_\theta$ . La différence

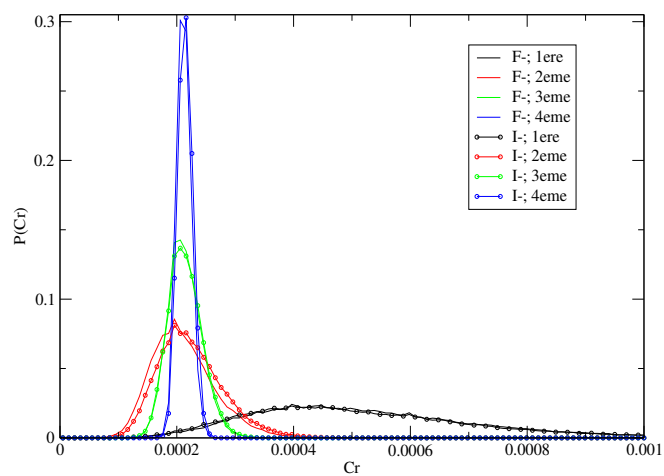


FIG. 2.17 – Paramètre tétraédrique radial des molécules d'eau dans les différentes couches.

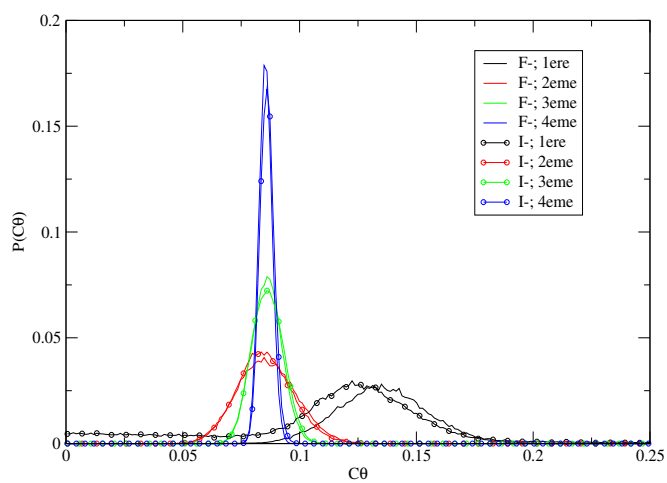


FIG. 2.18 – Paramètre tétraédrique angulaire des molécules d'eau dans les différentes couches.

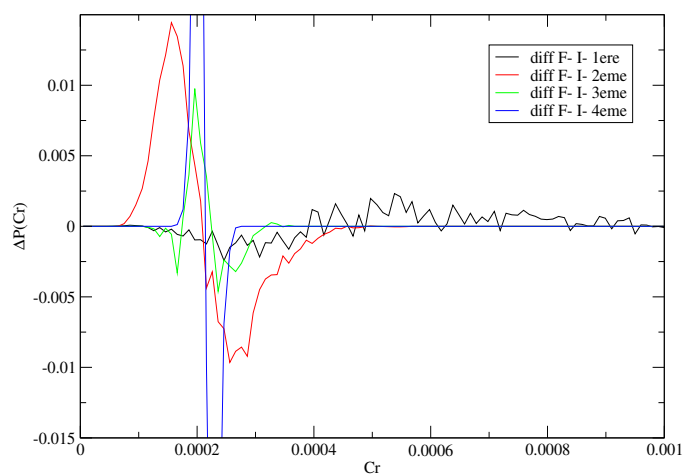


FIG. 2.19 – Différence entre les paramètres tétraédriques radiaux des molécules d'eau dans les différentes couches autour du Fluorure et de l'Iodure.

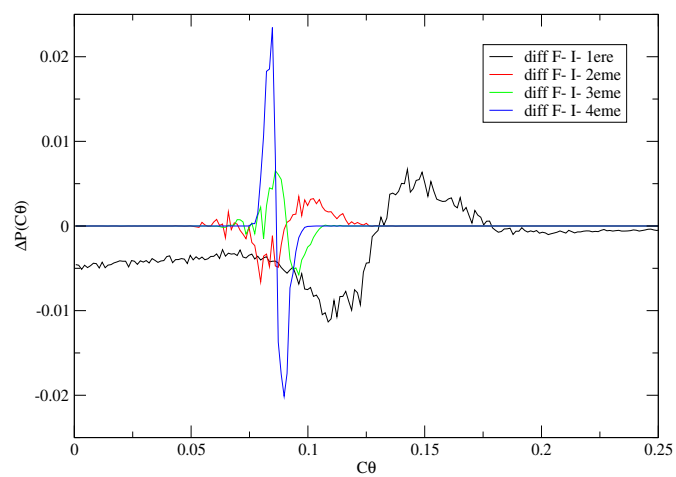


FIG. 2.20 – Différence entre les paramètres tétraédriques angulaires des molécules d'eau dans les différentes couches autour du Fluorure et de l'Iodure.

de comportement du solvant autour du fluorure et de l'iodure ne transparaît pas nettement dans l'étude de la structure tétraédrique des molécules d'eau.

A ce stade, on ne peut pas affirmer que les structurants ou déstructurants augmentent ou diminuent de manière significative la structure tétraédrique des molécules d'eau dans leur voisinage. Cependant, le coefficient tétraédrique mesure la configuration moyenne autour des molécules d'eau individuelles, c'est pourquoi dans la prochaine section nous étudierons le réseau de liaisons hydrogènes de manière globale pour prendre en compte des phénomènes collectifs.

### 2.5.8 Distributions à deux dimensions : Distribution de paire

Dans la section précédente, nous avons étudié le caractère tétraédrique des molécules avec ses quatre plus proches voisins.

Afin de rendre compte plus directement de la qualité du réseau de liaisons hydrogènes, nous avons utilisé un autre outil proposé par K. Sharp [35] et déjà appliqué à plusieurs systèmes qui quantifie la déformation locale de ce réseau. Pour cela, on mesure les caractéristiques géométriques des paires de molécules d'eau dont au moins une molécule appartient à la couche considérée.

Afin d'établir les paramètres que nous allons utiliser dans l'étude du réseau hydrogène des molécules d'eau, on utilise les distributions  $g_{OO}(r)$  et  $g_{OH}(r)$  pour le modèle d'eau d'Amoeba (Fig. 2.6).

La méthode [35] consiste tout d'abord à identifier la couche à laquelle appartient la molécule d'eau étudiée et pour toutes molécules d'eau dans un rayon de  $5 \text{ \AA}$  (cette limite est déterminée arbitrairement après le deuxième maximum de la fonction de distribution radiale  $g_{OO}(r)$  afin de prendre en compte un grand nombre de molécules de la deuxième couche), on extrait la distance entre les oxygènes et le plus petit angle entre les quatre angles  $\widehat{HOO}$  possibles de la paire. Enfin on normalise la distribution en pondérant par le nombre de paires considérées.

Les figures 2.22 et 2.23 représentent les distributions de paires pour 2 molécules d'eau dont au moins une appartient à la première couche de  $F^-$  et  $I^-$  respectivement. La comparaison des deux distributions ne révèle pas de différence visible.

Le pic près de (0,0) provient des liaisons hydrogènes dont la géométrie est linéaire (proche de celles qui existent dans la glace), elles ont des caractères tétraédriques. Ce pic correspond à la géométrie d'une paire de molécule d'eau

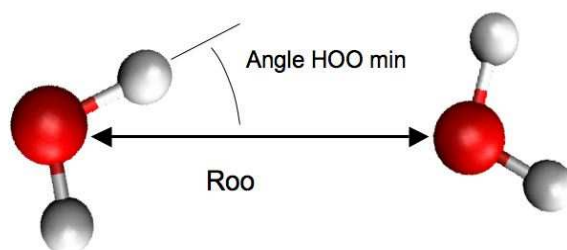


FIG. 2.21 – Schéma des caractéristiques extraites (angle  $\widehat{HOO}$  minimal entre les 4 possibles, distance OO) pour la paire d'eau considérée.

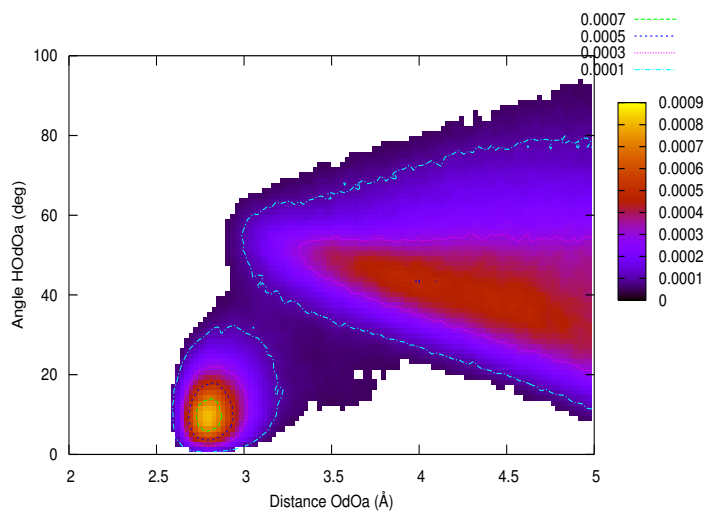


FIG. 2.22 – Distribution 2D de la distance/angle des paires d'eau contenant une molécule d'eau de la 1ère couche du Fluorure.



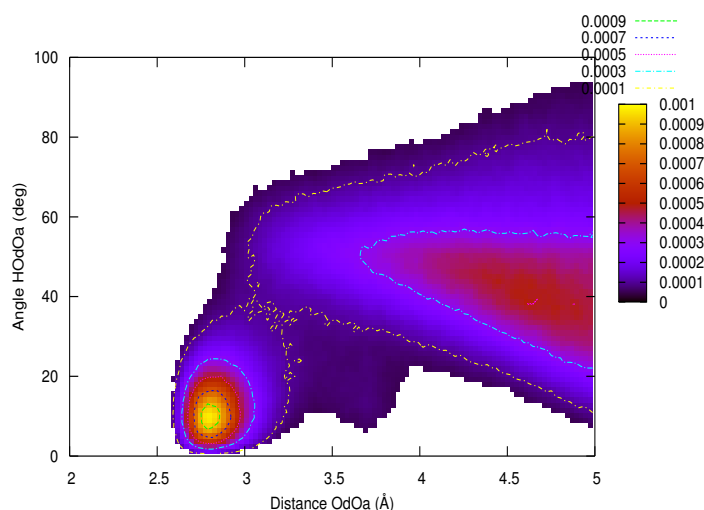


FIG. 2.23 – Distribution 2D de la distance/angle des paires d'eau contenant une molécule d'eau de la 1ère couche de l'Iodure.

liée par liaison hydrogène.

Le second pic, large, est la somme de toutes les contributions des paires d'eau déformées (i.e. ces molécules d'eau ne sont pas liées par liaison hydrogène), il rassemble, par exemple, les propriétés géométriques des paires d'eau entre la molécule d'eau considérée et les molécules d'eau de sa deuxième couche. Cependant, la première couche autour de l'eau liquide s'étend jusqu'à  $3.45 \text{ \AA}$ , et le second pic a une contribution significative en dessous de cette valeur. Donc, ce pic contient aussi une contribution de paires d'eau entre la molécule d'eau considérée et des molécules d'eau dans sa première couche. Bien que ces molécules d'eau soient dans la première couche de solvation de la molécule d'eau considérée, elles ne lui sont pas liées par liaison hydrogène et elles constituent donc la partie déformée du réseau de liaisons hydrogènes. Pour plus de facilité, on désignera ces paires d'eau comme, des paires d'eau déformées.

On a donc accès grâce à ces distributions de paires à la proportion de paires d'eau déformées par rapport à celles à la géométrie linéaire (type glace).

Afin d'évaluer ce rapport - et comme une tendance claire n'apparaît pas de la comparaison des deux distributions - on définit donc un col entre les deux pics :

Halogénure	linéaire (% , $\pm 0.5$ )			
	1ere couche	2eme couche	3eme couche	4eme couche
$F^-$	14.2	18.9	18.6	17.8
$I^-$	17.4	20.4	19.0	18.0

	linéaire (nbre molécules $\pm 0.1$ )			
$F^-$	2.25	3.0	2.95	2.8
$I^-$	2.75	3.2	3.0	2.85

TAB. 2.6 – Valeurs du rapport entre le nombre paires d’eau tétraédriques sur celles déformées selon les couches.

$(x_{col}, y_{col}) = (3.1\text{\AA}, 38^\circ)$ . En intégrant entre (0,0) et  $(x_{col}, y_{col})$ , on obtient le pourcentage de paires linéaires pour les molécules d’eau de la couche considérée. Le reste est la contribution de paires avec des molécules d’eau de la deuxième couche et des paires d’eau déformées. Ce ratio dépend de la valeur du rayon de la sphère de calcul des caractéristiques géométriques des paires d’eau. Comme cette valeur est fixée pour toutes les couches des deux halogénures, on peut comparer les ratios des différentes couches sans problème.

Le tableau 2.6 reporte les résultats de l’analyse de paires pour les différentes couches du  $F^-$  et  $I^-$ .

Pour la quatrième couche, au coeur de l’eau (“bulk”), le rapport entre les deux type de paire de molécules d’eau tend vers la même valeur (17.9/82.1%, 2.8 paires linéaires par molécule d’eau) pour les deux systèmes ( $F^-$  et  $I^-$ ).

Le nombre de paires linéaires dans la première couche du fluorure est 2.25 (14%), bien plus bas que dans le “bulk” ou même dans la première couche de l’iodure (2.75, 17.4%) La présence du soluté qui occupe un site pour une liaison hydrogène est à l’origine de cette diminution de proportion.

Cependant la différence entre  $F^-$  et  $I^-$  provient de l’intensité de la liaison hydrogène entre le fluorure et les molécules d’eau qui pousse les molécules d’eau à briser leur réseau local de liaisons hydrogènes. La stabilisation apportée par la liaison hydrogène avec  $F^-$  est suffisante pour que la molécule d’eau “néglige” partiellement l’apport des autres liaisons hydrogènes.

La proportion de paires linéaires dans la première couche est proche de celle du bulk, ce qui indique malgré la présence d'un site accepteur de liaison hydrogène, que le réseau n'est pas modifié de manière importante.

Les réseaux des deuxièmes et troisièmes couches ne sont pas perturbés significativement par la présence de  $F^-$  dont l'influence, de ce point de vue reste locale. Le réseau de liaison hydrogène autour de l'iodure n'est pas beaucoup perturbé non plus. En revanche, la deuxième couche montre un léger accroissement du caractère tétraédrique des liaisons hydrogènes. L'enchevêtrement de la première et la deuxième couche est à l'origine de ce phénomène faible, plus particulièrement les molécules de la première couche non liées à  $I^-$ . Ces molécules peu contraintes forment des liaisons hydrogènes avec les molécules de la deuxième couche et augmentent donc le caractère tétraédrique des liaisons hydrogènes de la deuxième couche. En résumé, ces résultats montrent que le fluorure et l'iodure ont en réalité une influence à l'opposé de celle suggérée par le concept initial de structurant et de destructurant - d'une part le kosmotrope ( $F^-$ ) brise le réseau de liaisons hydrogènes eau-eau autour de lui, car le solvant favorise la liaison hydrogène avec le soluté, d'autre part le chaotrope ( $I^-$ ) structure l'eau dans son voisinage, car le solvant favorise les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau.

### 2.5.9 Conclusion sur l'analyse structurale

En conclusion l'analyse de la structure d'hydratation autour des deux halogénures ne permet pas d'établir des critères nets distinguant un ion dit structurant comme  $F^-$  et un ion dit destructurant comme  $I^-$ . En effet, l'étude du caractère tétraédrique de l'environnement des molécules d'eau dans les premières couches d'hydratation des ions ne révèle pas de différence marquée entre  $F^-$  et  $I^-$ . Les autres paramètres structuraux étudiés manifestent surtout la présence d'une liaison hydrogène forte entre  $F^-$  et l'eau, alors que cette liaison est plus faible entre  $I^-$  et l'eau.

Il faut noter que les expériences de diffraction de neutrons [9] observent une amélioration de la structure autour des molécules d'eau de la deuxième couche d'hydratation du fluorure par rapport l'eau bulk. Cette observation est basée sur la mesure de l'angle  $\widehat{O_{wat}O_{wat}O_{wat}}$  des plus proches voisins ( $O_{wat}O_{wat} < 3.3\text{\AA}$ ) dont deux sont dans la première couche d'hydratation de  $F^-$ , qui montre un pic

proche de  $103^{circ}$  contrairement aux autres halogénures. Cette interprétation est en partie en contradiction avec les résultats des sections 2.5.7 et 2.5.8, bien qu'il soit difficile de comparer nos mesures sur la qualité du réseau de liaisons hydrogènes dans le voisinage des halogénures et celles effectuées par Soper et al [9]. Néanmoins, on peut supposer que l'absence de structure observée pour l'angle  $O_{wat}\widehat{O_{wat}O_{wat}}$  dans le cas de  $I^-$  proviendrait de la forme de la première couche d'hydratation de l'iodure (désordonnée et mélangée avec la deuxième couche), alors que la structure observée pour l'angle  $O_{wat}\widehat{O_{wat}O_{wat}}$  dans le cas de  $F^-$  serait issue de la séparation entre la première et la deuxième couche d'hydratation de celui-ci. De plus, ces structures s'observent particulièrement à faible concentration où les données issues des mesures de diffraction de neutrons [9] sont les plus difficiles à extraire. Par ailleurs, les résultats de la section 2.5.4, eux, confirment ceux de la diffraction des neutrons.

Nous nous tournons donc vers l'étude de la dynamique de relaxation de la couche d'hydratation de ces ions qui devrait être beaucoup plus sensible que les paramètres structuraux vis-à-vis de l'influence d'un ion.

## 2.6 Analyse dynamique

Dans cette partie, nous nous intéressons aux temps caractéristiques de relaxation de la structure de la couche d'hydratation des ions fluorure et iodure.

Nous passons d'abord en revue les différentes données expérimentales disponibles sur le temps de réorientation des molécules d'eau au sein de la couche d'hydratation de ces ions. Nous étudions ensuite les temps de vie des liaisons hydrogènes entre l'eau et chaque halogénure. Nous déterminons les temps de résidence d'une molécule d'eau dans la première couche d'hydratation d'un ion, en employant d'abord la méthode classique de Impey, Madden et McDonald[36], puis avec une méthode récemment proposée dans l'équipe et reposant sur la considération d'états stables[17]. Nous étudions enfin la dynamique de réorientation des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation : nous déterminons les temps de réorientation et montrons que le mécanisme de réorientation implique des sauts angulaires de grande amplitude liés à l'échange de partenaires de liaison hydrogène, comme montré récemment dans l'équipe pour le cas de l'anion chlorure. Nous concluons enfin par la comparaison des propriétés de  $F^-$  et  $I^-$ .

### 2.6.1 Données expérimentales

#### Spectroscopie RMN

L'approche proposée par Hertz pour étudier la dynamique orientationnelle des molécules d'eau autour d'anions s'inspire des mesures de viscosité de solutions électrolytiques, et notamment la formule empirique de Jones-Dole [37, 20] qui donne la viscosité relative des solutions ioniques et permet la distinction entre structurants et déstructurants,

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac^{\frac{1}{2}} + Bc, \quad (2.4)$$

où  $\eta$  et  $\eta_0$  sont respectivement les viscosités de la solution électrolytique et du solvant pur, et le coefficient  $A$  est relatif à la mobilité et à l'interaction entre ions. Le coefficient qui nous intéresse est  $B$ , qui représente l'interaction entre le solvant et l'ion. Le signe de  $B$  détermine le caractère structurant ou déstructurant du sel (anion+cation) et, en utilisant d'autres solutions électrolytiques contenant le même contre-ion, de l'ion considéré.

Les structurants présentent donc un coefficient  $B$  positif, c'est à dire que la viscosité de la solution augmente par rapport au solvant pur, ce qui est interprété par la présence d'un réseau de liaison hydrogène renforcé. Au contraire, un coefficient  $B$  négatif est associé à une diminution de la viscosité de la solution, caractérisant les déstructurants.

$$B > 0 \rightarrow \text{structurant}$$

$$B < 0 \rightarrow \text{déstructurant}$$

La RMN extrait, à travers la mesure du temps de relaxation de spin, le temps caractéristique de réorientation des molécules d'eau en présence des ions. Hertz et al [19, 20] ont suggéré que pour des solutions diluées le temps  $T_1$  (temps de relaxation de spin de la solution électrolytique) est fonction de la concentration  $c$  de la solution électrolytique et du temps  $T_1^0$  issu du solvant pur,

$$\frac{\frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_1^0}} = (1 + B'c + C'c^2) \quad (2.5)$$

or le temps  $T_1$  peut être séparé entre deux contributions distinctes,

$$\frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_{intra} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{inter} \quad (2.6)$$

où  $(T_1)_{intra}$  est le temps de relaxation intramoléculaire et  $(T_1)_{inter}$  le temps de relaxation issu de l'interaction entre protons de différentes molécules d'eau. De plus de la même manière que pour  $\frac{1}{T_1}/\frac{1}{T_1^0}$  on peut développer

$$\frac{\left( \frac{1}{T_1} \right)_{intra}}{\left( \frac{1}{T_1^0} \right)_{intra}} = (1 + B''c + C''c^2) \quad (2.7)$$

en fonction de la concentration  $c$  du temps  $(T_1^0)_{intra}$  issu du solvant pur.

Grâce à une relation mathématique [19, 20] entre  $(1/T_1)_{intra}$  et  $\tau_2$  le temps caractéristique des fonctions de corrélation temporelle des harmoniques sphériques d'ordre 2 de l'orientation des molécules d'eau, on peut extraire pour des solutions infiniment diluées [19, 20]

$$\frac{\tau_2^\pm}{\tau_2^0} = 1 + B'_X \frac{55.5}{n^\pm} \quad (2.8)$$

où  $\tau_2^\pm$  est le temps de réorientation d'ordre 2 des molécules d'eau autour de l'anion (-) ou du cation (+) contenu dans la solution électrolytique,  $\tau_2^0$  celui dans le solvant pur,  $B'^\pm$  est le coefficient directeur de la linéarisation selon la concentration relatif à l'ion considéré,  $n^\pm$  le nombre de coordination de l'espèce.

L'utilisation de la RMN permet de distinguer entre ions structurants et déstructurants [20], en effet comme nous l'avons déjà dit précédemment la réorientation des molécules d'eau est affectée dans le voisinage des ions, dans le sens d'une réorientation plus lente autour des structurants,

$$\tau_2^\pm / \tau_2^0 > 1, B'^\pm > 0$$

et dans le sens d'une réorientation plus rapide pour les déstructurants

$$\tau_2^\pm / \tau_2^0 < 1, B'^\pm < 0$$

Halogénure	$B'^- (Lmol^{-1})$		$B (L mol^{-1})$	
	(25°C)	(0°C)	(25°C)	(0°C)
$F^-$	0.14	0.16	0.0965	0.304
$I^-$	-0.08	-0.14	-0.068	-0.119

TAB. 2.7 – Coefficients B et B' issus de la référence [20]. B est le coefficient provenant de l'équation de Jones Dole 2.4 et B' est le coefficient de l'équation 2.8 - déterminé par la RMN [20] - qui relie le temps de réorientation des molécules d'eau autour de l'ion considéré et celui pour les molécules dans le bulk.

Le tableau 2.7 résume les valeurs des coefficients B' et B pour le fluorure et l'iodure [20] : d'après ces mesures, la couche d'hydratation de  $I^-$  est plus labile que le bulk, lui-même plus labile que la couche d'hydratation de  $F^-$ .

### Spectroscopie infrarouge femtoseconde

Un nouveau dispositif expérimental mis au point par Bakker et al [12, 13] permet d'effectuer des mesures locales de la dynamique des molécules d'eau. Notamment, ces expériences ont accès à un temps de réorientation des molécules

d'eau dans le voisinage des halogénures. Les mesures du temps de réorientation des molécules d'eau autour de  $I^-$ ,  $Cl^-$  et  $Br^-$  sont  $\sim 7.5$ ,  $\sim 9.5$  and  $\sim 12$  ps respectivement à comparer avec le temps de réorientation des molécules d'eau dans le bulk mesuré aux alentours de 1.7-2.6 ps [15].

Ces résultats conduisent à une image de la première couche d'hydratation de  $F^-$  et  $I^-$  très différente de celle dépeinte par la RMN (section 2.6.1) : pour la fsIRS, la première couche est toujours plus rigide que le bulk, alors que pour la RMN c'est le cas pour  $F^-$  mais pas pour  $I^-$ . Ceci a des conséquences sur le mécanisme attendu pour la diffusion de ces ions dans l'eau ; pour la fsIRS, celle-ci impliquerait un complexe soluté/couche hydratation et pour la RMN la couche d'hydratation labile ne suivrait pas l'ion (pour  $I^-$ ).

De plus, ces résultats sont en contradiction avec la classification entre anions structurants et déstructurants [7, 8] en classant les halogénures  $I^-$ ,  $Cl^-$  et  $Br^-$  comme structurants alors que classiquement (RMN [20]) ils sont considérés comme déstructurants.

Comme évoqué dans l'introduction, Laage et Hynes [16] ont récemment introduit un nouveau modèle de réorientation des molécules dans la couche d'hydratation appliqué aux molécules d'eau autour du chlorure. Ce modèle montre que le temps de réorientation est donné correctement par la RMN, alors que la fsIRS ne mesure qu'une composante de la réorientation et enregistre ainsi des temps de réorientation beaucoup plus longs. Nous emploierons ce modèle [15, 16] pour notre étude de la dynamique d'hydratation du fluorure et de l'iodure.

### 2.6.2 Temps de vie des liaisons Hydrogènes

La stabilité des liaisons hydrogènes entre  $X^-$  et l'eau influence grandement le comportement des molécules d'eau autour de  $X^-$ . Dans cette section nous calculons le temps de vie caractéristique de ces liaisons hydrogènes.

En utilisant les données des distributions radiales on définit les propriétés géométriques des liaisons hydrogènes entre les halogénures et l'eau. Les valeurs sont reportées dans le tableau 2.8.

On calcule le temps de vie d'une liaison hydrogène à partir de la fonction de corrélation temporelle [38, 39, 40]

$$f(t) = \langle \theta(0)\theta(t) \rangle \quad (2.9)$$



Liaison H	$F - H_2O$		$I - H_2O$		$H_2O - H_2O$	
Paramètres	$\tau_{cont}, \tau_{inter}$	$\tau_{exch}$	$\tau_{cont}, \tau_{inter}$	$\tau_{exch}$	$\tau_{cont}, \tau_{inter}$	$\tau_{exch}$
distance $X^- - O_{eau}$ (Å)	3.3	3.1	4.3	3.9	3.4	3.1
distance $X^- - H_{eau}$ (Å)	2.5	2.2	3.3	2.9	2.45	2.0
angle $\widehat{HOX^-}$ (degrés)	30	20	30	20	30	20

TAB. 2.8 – Définition, des liaisons hydrogènes entre halogénures et molécules d'eau pour les trois définitions de temps de vie de liaison hydrogène (continu, d'échange et intermittent). La définition utilisée pour le calcul du temps d'échange est plus restrictive car on considère l'échange entre deux liaisons hydrogène stables.

où  $\theta$  est la fonction de Heaviside associée à une liaison OH qui vaut 1 si la molécule d'eau est liée par liaison hydrogène à travers OH à  $X^-$  et 0 sinon. Cette fonction de corrélation est supposée mono-exponentielle et son temps caractéristique correspond au temps de vie des liaisons hydrogènes.

Nous avons effectué le calcul pour trois définitions de liaisons hydrogènes différentes [38, 39, 40]. Deux de ces définitions (continue et intermittente) se focalisent sur la paire de molécules d'eau initialement liées, alors que la dernière définition (d'échange) considère 3 molécules d'eau : le donneur de liaison hydrogène, l'accepteur initial et l'accepteur final[15]. Pour la définition intermittente,  $\theta(t) = 1$  si la liaison hydrogène initiale existe,  $\theta(t) = 0$  sinon. Pour définition continue,  $\theta(t) = 0$  si  $t > t_0$  où  $t_0$  est l'instant où la liaison hydrogène initiale se rompt (on applique des conditions absorbantes). Enfin on applique la définition d'échange pour laquelle,  $\theta(t) = 0$  si  $t > t_1$  où  $t_1$  est l'instant où la liaison hydrogène avec le nouvel accepteur est créé [15, 16, 17].

Les figures 2.24, 2.25 et 2.26 représentent la définition continue, intermittente et d'échange respectivement.

Le tableau 2.9 résume les durées de vie ainsi obtenus pour les différentes liaisons hydrogènes.

Le temps de vie des liaisons hydrogènes entre le fluorure et l'eau est plus long que celui entre l'iodure et l'eau ou entre eau et eau, quelle que soit la définition utilisée. La liaison entre  $F^-$  et  $H_2O$  est la plus stable des trois, comme attendu et comme le suggérait les résultats précédents (distribution radiale la plus struc-

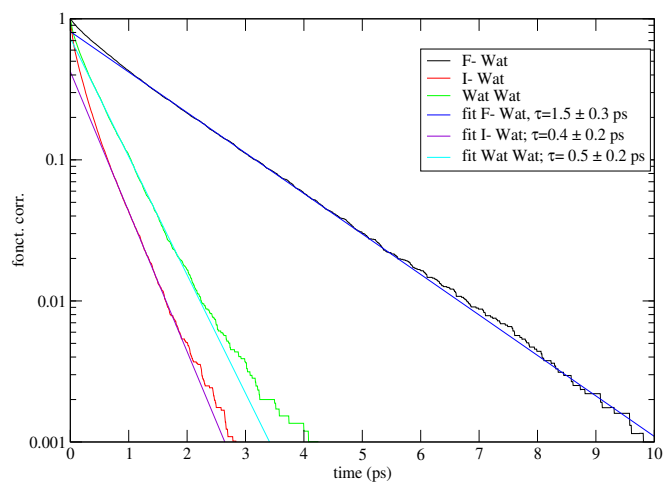


FIG. 2.24 – Fonctions de corrélation conduisant au temps de vie des liaisons hydrogènes entre les halogénures et l’eau et entre molécules d’eau (définition continue).

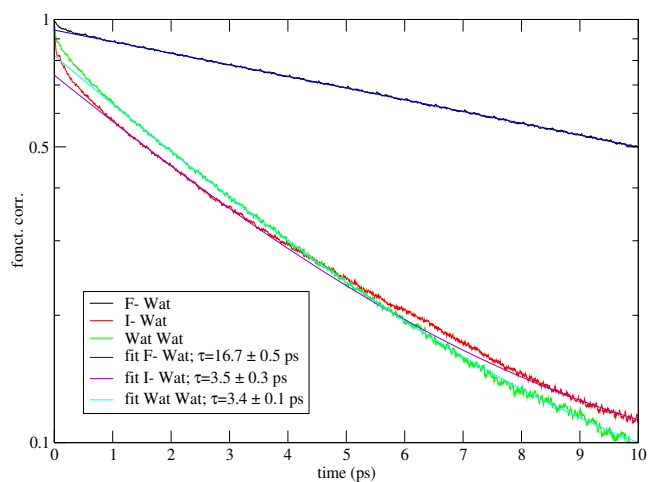


FIG. 2.25 – Fonctions de corrélation conduisant au temps de vie des liaisons hydrogènes entre les halogénures et l’eau et entre molécules d’eau (définition intermittente).

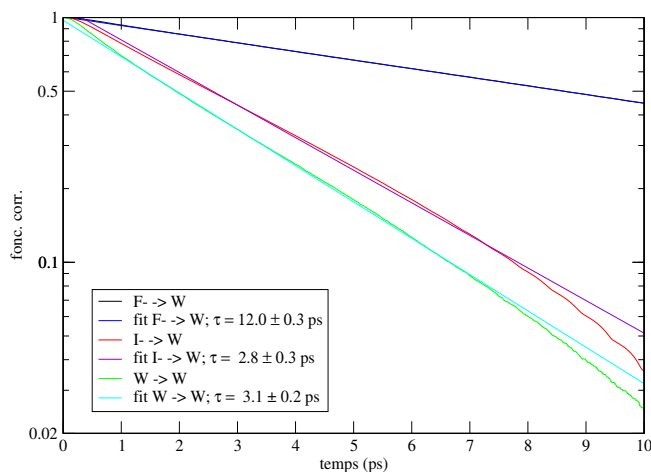


FIG. 2.26 – Fonctions de corrélation conduisant au temps de vie des liaisons hydrogènes entre les halogénures et l'eau et entre molécules d'eau (définition d'échange).

définition H	$F - H_2O$	$I - H_2O$	$H_2O - H_2O$
$\tau_{cont}$ (ps)	$1.5 \pm 0.3$	$0.4 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.2$
$\tau_{inter}$ (ps)	$16.7 \pm 0.5$	$3.5 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.2$
$\tau_{exh}$ (ps)	$12.0 \pm 0.3$	$2.8 \pm 0.3$	$3.1 \pm 0.2$

TAB. 2.9 – Temps de vie des liaisons hydrogènes.

turée) et les spectres expérimentaux qui montrent un décalage vers le rouge de la fréquence de vibration de la liaison OH liées par liaison hydrogène à  $F^-$  [41, 42].

Le temps de vie d'une liaison hydrogène entre l'iodure et l'eau est légèrement plus courte que celle entre molécules d'eau et ce malgré la charge négative de  $I^-$ . La liaison hydrogène  $I^- \cdots HOH$  est plus faible que la liaison hydrogène  $H_2O \cdots HOH$  confirmée par le décalage vers le bleu de la fréquence de vibration des liaisons OH des molécules d'eau liées par liaison hydrogène à  $I^-$  [12].

Enfin, on remarque que le temps de vie d'échange et le temps de vie continu pour le fluorure sont très différents. Les liaisons hydrogènes  $F^- \cdots HOH$  se rompent donc assez fréquemment et se reforment sans changer d'accepteur. Le

temps de vie continu des liaisons hydrogènes échangées avec  $I^-$  est court et du même ordre que celui de  $H_2O$ .

Le temps de vie des liaisons hydrogènes  $\tau_{H_2O} > \tau_{I^-}$  est différent de ce que l'on attendait. En effet à cause de sa charge négative plus intense que la charge partielle sur l'atome d'oxygène des molécules d'eau, on imaginait une plus grande stabilité de  $I^- \cdots HOH$  par rapport à  $H_2O \cdots HOH$ . Cependant la configuration et la dynamique collective de la couche de solvation semblent influencer grandement sur la durée de vie des liaisons hydrogènes.

Dans cette section, nous avons mesuré et comparé les temps de vie des liaisons hydrogènes du système. La liaison  $F^- \cdots HOH$  est très stable et s'échange très peu. La liaison  $I^- \cdots HOH$  est labile, elle est plus faible que la liaison  $H_2O \cdots HOH$  et elle s'échange plus facilement. Par la suite, nous étudions le temps de résidence des molécules d'eau dans la première couche des halogénures pour voir si les caractéristiques des liaisons H se répercutent sur les temps de résidence dans les couches d'hydratation. Par ailleurs, ces temps de résidence nous permettent de prendre en compte les phénomènes collectifs dans le mouvement des molécules d'eau dans le voisinage des halogénures.

### 2.6.3 Temps de résidence

#### Définition classique

Dans cette section, nous calculons le temps de résidence des molécules d'eau dans la couche de solvation des solutés considérés [36].

Ce temps caractéristique permet de mesurer la stabilité ou la labilité de la première couche autour de  $F^-$ ,  $I^-$  et  $H_2O$ . Plus ce temps est court plus les molécules d'eau vont rapidement de la première vers la deuxième couche.

Comme pour la durée de vie d'une liaison hydrogène le temps de résidence est calculé à partir d'une fonction de corrélation de la même forme que l'équation 2.9.

$$f(t) = \langle \theta(0)\theta(t) \rangle \quad (2.10)$$

Cependant la fonction d'Heaviside  $\theta(t)$  vaut 1 si la molécule d'eau considérée appartient à la première couche, 0 dans le cas contraire. Cette fois ci N est le nombre de molécules d'eau présentes dans la simulation.

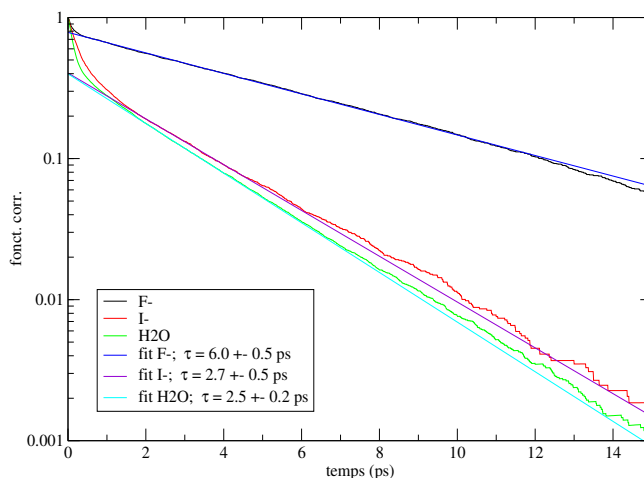


FIG. 2.27 – Temps de résidence (temps d’excursion nul) des molécules dans la première couche de solvation du fluorure, de l’iodure, et de l’eau.

Afin de se débarrasser des fluctuations de la position des molécules d’eau entre la première et la deuxième couche d’hydratation, on peut introduire un temps d’excursion  $t^*$ . L’idée est de permettre aux molécules d’eau de sortir de la couche considérée pendant un temps maximum  $t^*$  [36]. Lorsqu’une molécule est hors de la couche pour une durée inférieure à  $t^*$ , on considère qu’elle n’a jamais quitté celle-ci.

Dans la définition classique [36], on effectue le calcul du temps de résidence pour trois  $t^*$  différents,  $t^*=0$ ,  $t^*=2.0$  ps et  $t^* = \infty$ . Impey et al [36] ont introduit le temps d’excursion  $t^* = 2.0$  ps afin d’éliminer les recroisements entre la première et la deuxième couche dans le bulk. Ils l’ont déterminé en se basant sur leur calcul de temps moyen de premier passage (mean first passage time) de la première à la deuxième couche (1.8 ps).  $t^*$  doit donc être du même ordre. Les figures 2.27, 2.28 et 2.29 représentent respectivement ces trois fonctions de corrélation.

Le tableau 2.10 reporte les valeurs de plusieurs simulations et celles extraites de nos travaux.

La comparaison avec les autres simulations montre une grande disparité dans les valeurs du temps de résidence. En effet la dynamique et donc les valeurs du

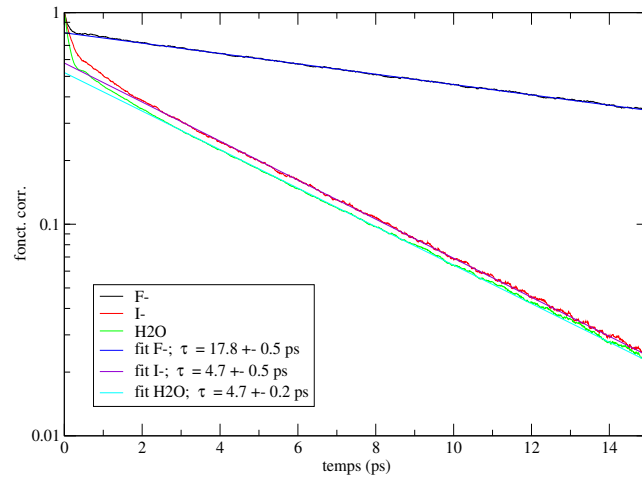


FIG. 2.28 – Temps de résidence (temps d’excursion de 2.0 ps) des molécules dans la première couche de solvation du fluorure, de l’iodure, et de l’eau.

temps (ps)	$t^*$	halogénure $\rightarrow$	$F^-$	$I^-$	$H_2O$	références
$\tau$	0		10.7	1.75	2.3	[3]
$\tau$	2.0		17.2	5.6	5.1	[3]
$\tau_{court}$	$\infty$		13.5	1.65	1.0	[3]
$\tau_{long}$	$\infty$		29.75	7.4	5.0	[3]
$\tau$	2.0		23.4	8.9	5.2	[26]
$\tau$	2.0		-	$8.8 \pm 0.6$	-	[43]
$\tau$	0		$6.0 \pm 0.5$	$2.7 \pm 0.5$	$2.5 \pm 0.2$	Amoeba
$\tau$	2.0		$17.8 \pm 0.5$	$4.7 \pm 0.5$	$4.7 \pm 0.2$	Amoeba
$\tau$	inf		$19.5 \pm 0.5$	$7.5 \pm 0.5$	$7.6 \pm 0.2$	Amoeba

TAB. 2.10 – Comparaison entre les différents temps de résidence.

temps de résidence dépendent du champ de force utilisé.

En revanche, on note que les tendances entre les temps de résidence de l'iodure, du fluorure et de l'eau sont similaires pour toutes les simulations. Le temps de résidence autour de  $F^-$  est beaucoup plus long que ceux autour  $H_2O$  et  $I^-$ , qui sont pour leur part difficile à classer, car pour nos simulations ils sont du même ordre. Pour les autres travaux le temps de résidence est légèrement plus lent autour de l'iodure. Le long temps de résidence des molécules d'eau dans la première couche de  $F^-$  révèle la stabilité de la couche d'hydratation, issue notamment de la force de la liaison hydrogène  $F^- \cdots HOH$ .

Pour l'iodure, les différences entre nos résultats et ceux des autres simulations [3, 26, 43] ont plusieurs origines. Tout d'abord la définition de la première couche de solvation de l'iodure est difficile à déterminer précisément. Ensuite comme  $I^-$  est très polarisable, l'utilisation d'Amoeba - le seul champ de force polarisable utilisé dans les simulations reportées ci dessus - peut prendre en compte des phénomènes ignorés dans d'autres simulations.

La proximité des temps de résidence autour de l'iodure et dans le bulk provient principalement du temps de vie des liaisons  $H I^- \cdots HOH$  et  $H_2O \cdots HOH$  déjà très similaires.

De plus, comme nous l'avons décrit dans la section 2.5.5 il y a deux types de molécules d'eau dans la première couche de  $I^-$ . Certaines molécules sont liées par liaison H au soluté donc avec une durée de vie à peine inférieure à une liaison hydrogène entre molécules d'eau. On peut penser que ces molécules d'eau ont un temps de résidence dans la première couche de l'iodure plus faible que celle des molécules d'eau autour d'une autre molécule d'eau car  $I^- \cdots HOH$  est plus faible que la liaison hydrogène  $H_2O \cdots HOH$ . D'autres  $H_2O$  appartiennent à la couche de solvation de  $I^-$  mais elles ne sont liées qu'à des molécules d'eau, elles ont donc un comportement proche du "bulk".

Ces deux phénomènes expliquent la proximité des valeurs des temps de résidence de l'iodure et de l'eau (sensiblement plus long autour de l'eau).

La grande différence entre les temps de résidence autour du fluorure pour  $t^*=0$  ps (6.0 ps) et  $t^*=2.0$  ps (17.8 ps) révèle que lorsqu'une molécule d'eau quitte la première couche son retour dans les 2.0 ps suivantes est très fréquent. On pouvait déjà observer ce phénomène avec les temps de vie continus et intermittents des liaisons hydrogènes  $F^- \cdots HOH$  du tableau 2.9 de la section 2.6.2 dont les

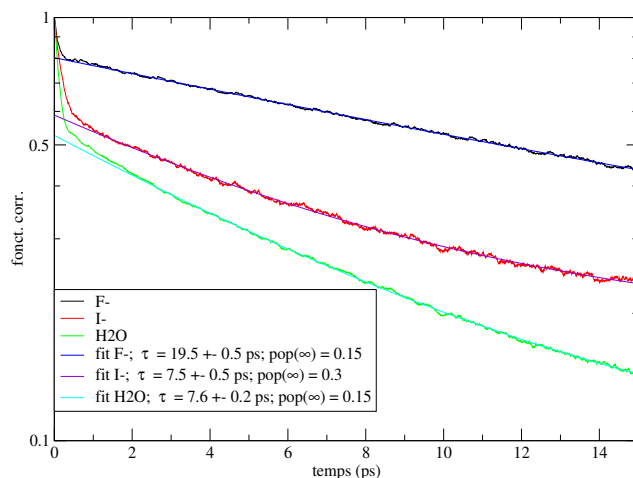


FIG. 2.29 – Temps de résidence (temps d’excursion infini) des molécules dans la première couche de solvation du fluorure, de l’iodure, et de l’eau.

valeurs très différentes (1.5 ps et 16.7 ps) sont aussi caractéristiques de nombreux retour dans la première couche.

En revanche les temps de résidence pour  $t^*=2.0$  ps et  $t^*=\infty$  sont assez similaires, ce qui implique que si une molécule d’eau quitte pendant plus de 2.0 ps la première couche, elle a peu de chance d’y retourner. On peut en conclure que pour le fluorure il y a beaucoup de recroisements sans la formation de produit stable (deuxième couche), mais quand le produit est formé il n’y a pratiquement pas de retour vers le réactif.

Le comportement autour de l’iodure est plus nuancé. Les différences entre  $\tau_{t^*=0.0}$  et  $\tau_{t^*=2.0}$  d’un côté et  $\tau_{t^*=2.0}$  et  $\tau_{t^*=\infty}$  de l’autre n’affichent pas de tendance particulière. Les molécules d’eau peuvent revenir dans la première couche après de longue durée, ce qui implique qu’il y a un recroisement élevé entre la première et la deuxième couche de l’iodure. Au contraire du fluorure, pour l’iodure il y a des recroisements possibles à partir d’un produit stable.

L’étude des temps de résidence nous donne des informations supplémentaires sur la labilité des couches de solvation des halogénures : complétant l’étude des temps de vie des liaisons H, la plus grande stabilité de la couche de  $F^-$  devant



celle de  $I^-$  est confirmée.

Cependant la définition du temps de résidence classique contraint à l'utilisation d'un temps d'excursion défini arbitrairement (indépendamment du système étudié). Dans la suite nous utilisons une définition du temps de résidence qui s'attache à éliminer ce paramètre en se basant sur les propriétés chimiques du système.

### Définition des états stables

Pour nous affranchir des fluctuations thermiques non pertinentes de la position des molécules d'eau qui s'échangent entre la première et la deuxième couche, sans avoir recours à un temps d'excursion, on utilise une nouvelle définition du temps de résidence récemment proposée et reposant sur la définition des états stables. [18, 17]. En effet, la valeur du temps d'excursion,  $t^* = 2.0$  ps quelque soit le système étudié, est arbitraire et affecte sensiblement le temps de résidence obtenu. L'idée est d'interpréter le passage de la première à la deuxième couche comme une réaction chimique entre deux états stables. Le réactif et le produit introduits doivent être séparés par une barrière suffisamment haute pour éviter les recroisements.

Le calcul du temps de résidence est basé sur le même type de fonction de corrélation que précédemment,

$$f(t) = \langle \theta(0)\theta(t) \rangle \quad (2.11)$$

où la fonction d'Heaviside  $\theta(t)$  vaut 1 si initialement la molécule  $i$  remplit les conditions pour appartenir au réactif stable, et tant que la molécule d'eau n'entre pas dans la région qui définit le produit stable. Lorsque la molécule d'eau considérée franchit (à l'instant  $t'$ ) la frontière de la zone du produit,  $\theta(t') = 0$ . Enfin on applique des conditions absorbantes au niveau du produit. Pour résumer on ne considère comme réactives que les trajectoires qui sont initialement dans l'état stable réactif et qui vont dans l'état stable produit [17].

Pour définir ces deux états, nous devons utiliser les propriétés géométriques et énergétiques des couches de solvation associées au soluté. Pour cela on extrait le profil d'énergie libre (Potential of Mean Force, PMF) [17] issu des distributions radiales  $g_{XO}(r)$  et  $g_{XH}(r)$ , représenté dans les figures 2.30-2.32, et dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 2.11.

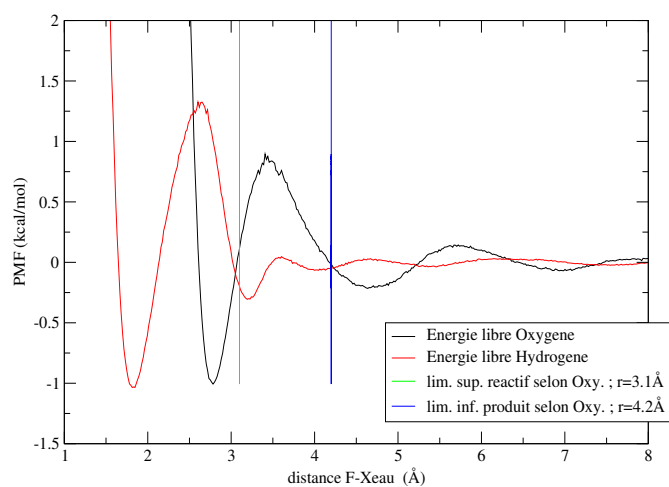


FIG. 2.30 – Energie Libre extraite de la distribution radiale de l’eau autour du Fluorure (potentiel de force moyen).

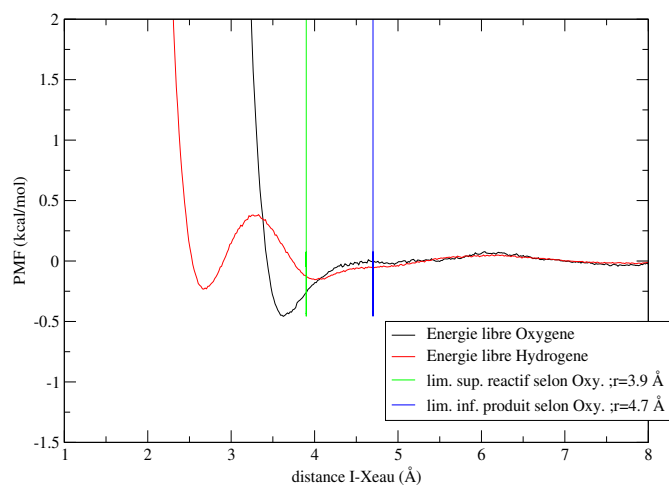


FIG. 2.31 – Energie Libre extraite de la distribution radiale de l’eau autour du Iodure (potentiel de force moyen).

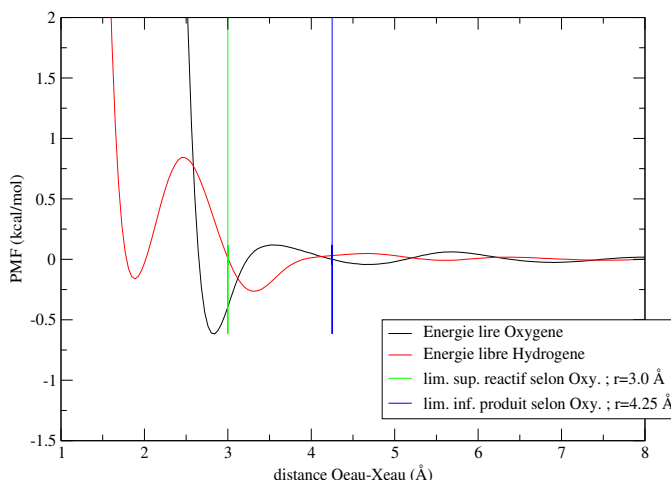


FIG. 2.32 – Energie Libre extraite de la distribution radiale de l'eau autour d'une molécule d'eau.

Le choix des frontières qui établissent le réactif et le produit se fonde sur 2 propriétés. D'une part, il faut que la barrière qui sépare les deux états soit suffisamment élevée pour éviter le recroisement et d'autre part le temps de résidence doit peu évoluer si l'on change légèrement la définition des états.

Pour le fluorure, le profil d'énergie libre présente une barrière significative entre réactif et produit que ce soit pour les atomes d'oxygènes ou d'hydrogènes. Les cas de l'iodure et de l'eau sont plus épineux, car a priori il n'est pas possible de définir une barrière suffisamment haute pour empêcher tous les recroisements.

Nous avons utilisé une définition d'états stables à 2 critères, un sur la position des oxygènes sur laquelle est définie les couches d'hydratation, un sur la position des hydrogènes afin d'obtenir une barrière mesurable plus importante entre le réactif et le produit - barrière implicite dans l'utilisation d'un seul critère -, le réactif étant défini par la molécule d'eau liée par liaison H à  $X^-$  au contraire du produit.

Par souci de cohérence et pour pouvoir comparer les différents résultats nous avons effectué les deux calculs (à 1 et à 2 critères) pour chaque système. Les définitions des états stables sont dans le tableau 2.12. Afin de valider notre démarche,

	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$F^-O_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$I^-O_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$O_{eau}O_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )
Barrière	0.85	3.45	0.01	4.6	0.1	3.5
Réactif	-1.0	2.8	-0.45	3.6	-0.6	2.8
Produit	-0.2	4.65	-0.03	4.95	-0.05	4.7

	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$F^-H_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$I^-H_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )	énergie ( $kcalmol^{-1}$ )	$O_{eau}H_{eau}$ ( $\text{\AA}$ )
Barrière	1.30	2.65	0.38	3.3	0.85	2.45
Réactif	-1.0	1.8	-0.23	2.7	-0.15	1.9
Produit	-0.30	3.2	-0.15	4.0	-0.25	3.3

TAB. 2.11 – Tableau récapitulatif des données issues des Profils d'énergie libre.

	Réactif		Produit	
Soluté	lim. sup. O	lim. sup. reac. H	lim. inf. prod. O	lim. inf. prod. H
Fluorure	3.1	2.3	4.2	2.9
Iodure	3.9	2.9	4.7	3.7
eau	3.0	2.1	4.25	3.0

TAB. 2.12 – Définition des états stables.

nous avons vérifié qu'en faisant varier les limites des états de  $0.1 \text{ \AA}$  la valeur du temps de résidence ne change pas significativement (l'évolution reste comprise dans les barres d'erreurs  $\approx \pm 0.5 ps$ ).

La figure 2.33 représente la fonction temporelle associée au temps de résidence pour les états stables à 1 critère. L'utilisation de 1 ou 2 critères n'influence que le temps de résidence autour de l'iodure ( $3.6 ps \rightarrow 3.8 ps$ ), les autres restent inchangés. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.13.

Comme pour le calcul classique, le temps de résidence des molécules d'eau est beaucoup plus long autour du fluorure que pour l'eau bulk qui lui même est supérieur à celui autour l'iodure.  $\tau_{stable}^{F^-}$  et  $\tau_{t*=2.0}^{F^-}$  sont très similaires, on peut en

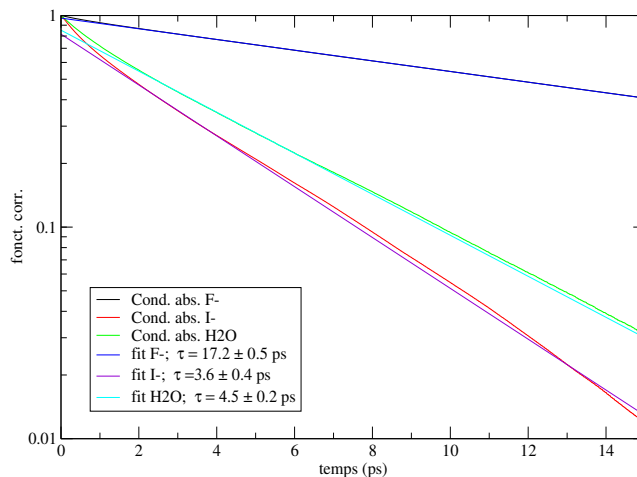


FIG. 2.33 – Comparaison des temps de résidence, basés sur la définition des états stables, des molécules dans la première couche de solvation des halogénures et de l'eau (on applique des conditions absorbantes pour la deuxième couche).

Soluté	$F^-$	$I^-$	$H_2O$
$\tau_{stable}^{res}$ (ps)	17.2 (17.2) $\pm$ 0.5	3.6 (3.8) $\pm$ 0.4	4.5 (4.5) $\pm$ 0.2
$\tau_{ech}^{HB}$ (ps)	12.0 $\pm$ 0.3	2.8 $\pm$ 0.3	3.1 $\pm$ 0.2

TAB. 2.13 – Temps de résidence issus de la définition des états stables  $\tau_{stable}^{res}$ , le temps extrait grâce à 2 critères est entre parenthèses. Temps de vie d'échange des liaisons hydrogènes  $\tau_{ech}^{HB}$ .

conclure que lorsque les molécules d'eau quittent la première couche pendant moins de 2.0 ps elles n'arrivent pas pour autant de manière stable dans la deuxième couche. Cette remarque est aussi valable pour l'eau.

D'après ces résultats la couche autour de  $I^-$  est plus labile que celle autour d' $H_2O$ , alors que le temps de résidence classique était similaire pour  $I^-$  et  $H_2O$ . De plus le fait que  $\tau_{stable}^{I^-} < \tau_{t*=2.0}^{I^-}$  montre que  $\tau_{t*=2.0}$  prend en compte des molécules d'eau qui ont effectué un recroisement entre première et deuxième couche.

Enfin si l'on compare les temps de résidence avec les temps d'échange de liaisons hydrogènes pour  $F^-$ ,  $I^-$  et  $H_2O$  (Tab. 2.13), on remarque tout d'abord que le temps de résidence est toujours supérieur au temps d'échange car une molécule d'eau crée une nouvelle liaison hydrogène avec une molécule d'eau avant de se stabiliser dans la deuxième couche d'hydratation. On remarque que pour  $I^-$  la différence entre  $\tau_{ech}^{HB}$  et  $\tau_{stable}^{res}$  est faible ( $\sim 1.0$  ps), alors qu'elle est plus grande pour  $H_2O$  ( $\sim 1.5$  ps) et très importante pour  $F^-$  ( $\sim 5.0$  ps). Une molécule d'eau dans la première couche d'hydratation de l'iodure sort facilement et se stabilise rapidement dès qu'elle a trouvé un nouvel accepteur de liaison hydrogène. Ce processus est moins rapide pour l'eau et il est très lent pour le fluorure.

La différence entre  $\tau_{ech}^{HB}$  et  $\tau_{stable}^{res}$  pour l'iodure est significative d'un faible nombre de recroisements pour l'échange de liaisons hydrogènes entre  $I^-$  et  $H_2O$ , dû à la faiblesse de la liaison  $I^- \cdots HOH$ . Au contraire la différence entre  $\tau_{ech}^{HB}$  et  $\tau_{stable}^{res}$  pour le fluorure est significative d'un grand nombre de recroisements pour l'échange de liaisons hydrogènes entre  $F^-$  et  $H_2O$ , dû à la stabilité de la liaison  $F^- \cdots HOH$ . Notamment, on peut supposer que la majorité de ces recroisements provient de la création de liaisons  $H_2O \cdots HOH$  avec des molécules d'eau de la couche d'hydratation du fluorure. En effet, la force de la liaison hydrogène avec  $F^-$  rend ces liaisons  $H_2O \cdots HOH$  assez instables ce qui entraîne beaucoup de recroisements.

Nous avons déterminé quelles étaient les dynamiques globales des couches de solvation des halogénures, mettant en évidence la labilité autour de l'iodure et la grande stabilité autour du fluorure. Nous avons relié ces propriétés avec la force de la liaison hydrogène entre solvant et soluté. Dans la suite nous allons nous focaliser sur l'étude de la réorientation des molécules d'eau autour des halogénures. Ce mouvement est directement impliqué dans la dynamiques du sol-

vant, et il est le temps accessible par les expériences de RMN [19][20] et de fsIRS [12][13]. Il permet alors de classer les ions, en ions structurants - dont le temps de réorientation des molécules d'eau dans la première couche est plus lent que dans le bulk - et déstructurants - dont le temps de réorientation des molécules d'eau dans la première couche est plus rapide que dans le bulk.

## 2.6.4 Temps de réorientation des molécules d'eau autour des halogénures

Comme nous l'avons décrit dans la section 2.6.1, les expériences de RMN [19][20] et de spectrométrie ultra rapide [12, 13] mesurent les propriétés de la dynamique de réorientation des molécules d'eau. Elles ont permis de classer les ions structurants comme ralentisseurs de la réorientation des molécules d'eau alors les anions déstructurants sont classés comme accélérateurs.

Au préalable d'une étude détaillée des mécanismes qui régissent les mouvements de rotation des molécules d'eau (modèle étendu de saut [15] [16]) nous réalisons dans cette section la mesure directe de la réorientation du solvant en fonction de la distance au soluté afin d'une part de vérifier si l'influence de l'anion correspond aux mesures des expériences et d'autre part de rendre compte de la localisation de l'influence des halogénures sur la dynamique du solvant.

Pour cela, on extrait le temps caractéristique des fonctions de corrélation temporelle des harmoniques sphériques d'ordre 1, 2 et 3 de l'orientation de molécules d'eau initialement dans la couche de solvation considérée. On peut écrire ces fonctions de corrélations d'ordre sous la forme

$$f_n(t) = \langle P_n[\hat{O}H_i(0) \cdot \hat{O}H_i(t)] \rangle \quad (2.12)$$

où  $P_n$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $n$  et  $\hat{O}H_i(t)$  le vecteur unitaire de la direction de la liaison OH d'une molécule d'eau.

Les figures 2.34 et 2.35 représentent les fonctions de corrélation temporelle d'ordre 2. Les expériences de RMN et de fsIRS ont accès aux valeurs du temps de réorientation  $\tau_2$ , qui est donc le temps caractéristique le plus intéressant. En effet  $\tau_1$  peut être déduit du temps de relaxation diélectrique  $\tau_D$  mais varie de 2 à 7.5 ps selon le modèle utilisé [44, 45, 46] et  $\tau_3$  n'a pas encore été mesuré expérimentalement.

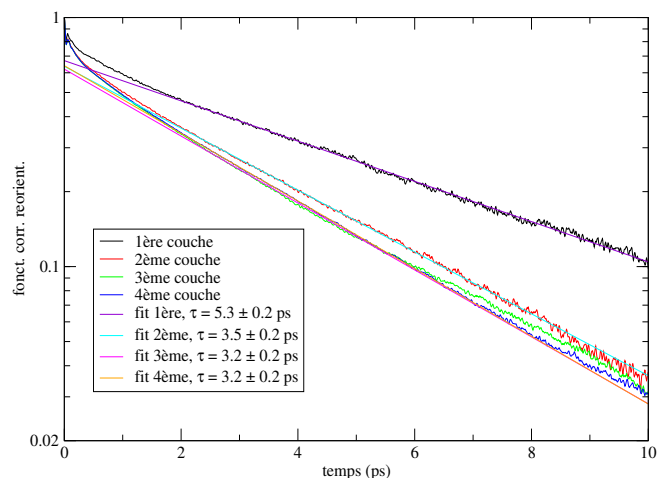


FIG. 2.34 – Temps de réorientation des molécules d’eau dans le voisinage du fluorure. La fonction de corrélation est calculée sur les trajectoires des molécules d’eau initialement dans la couche considérée.

On reporte les temps caractéristiques des trois ordres de fonction de corrélations dans le tableau 2.14.

Il est à noter que le calcul des fonctions de corrélation est seulement appliqué aux molécules **initialement** dans la couche qui nous intéresse. Donc pour  $t > 0$  la molécule d’eau peut sortir de la couche choisie. Cependant, comme nous le verrons dans la section 2.7, la réorientation du solvant est directement impliquée dans l’échange de molécules d’eau entre couche. C’est afin de prendre en compte ce phénomène caractéristique des couches considérées que nous appliquons ces conditions initiales en laissant le loisir aux molécules d’eau de changer de couche.

On vérifie que les temps de réorientation des molécules au coeur de l’eau tendent vers la même valeur pour les simulations autour du fluorure et de l’iodure  $\tau_2^{reor} = 3.3ps$  ce qui donne une valeur de référence pour comparer les temps des différentes couches.

Le temps de réorientation de la première couche du fluorure est très long comme le suggérait les expériences de RMN [19, 20].

De plus on remarque que dès la deuxième couche, le temps caractéristique est



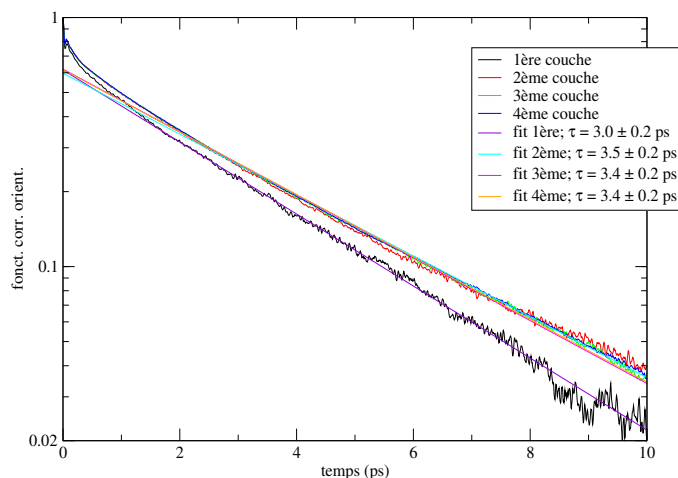


FIG. 2.35 – Temps de réorientation des molécules d’eau dans le voisinage de l’iodure. La fonction de corrélation est calculée sur les trajectoires des molécules d’eau initialement dans la couche considérée.

déjà très proche au temps de réorientation des molécules d’eau dans le “bulk”. Le fluorure a donc une influence très localisée sur la dynamique du solvant, ce qui confirme les résultats de l’analyse du réseau de liaison hydrogène rapportée dans la section 2.5.8. Si on prend en compte les résultats de la section 2.6.3 sur le temps de résidence des états stable des molécules d’eau dans la première couche de  $F^-$  ( $\tau_{stable}^{res} = 17.2ps$ ); la couche d’hydratation du fluorure est pratiquement rigide et se réoriente de manière globale autour de  $F^-$ . Cette dynamique de la couche d’hydratation correspond à l’interprétation des expériences fsIRS [12][13] pour  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ .

Les temps de réorientation de l’eau autour de l’iodure sont plus rapides que ceux autour du fluorure. Le temps de réorientation des molécules d’eau de la première couche est également plus rapide que la réorientation de l’eau “bulk”. Cela peut se traduire par une mobilité accrue du solvant dans le voisinage du soluté, ce qui peut expliquer la baisse de la viscosité, et est en accord avec ce que suggèrent les expériences de RMN. A l’instar du fluorure, l’influence de l’iodure se limite à la première couche de solvation pour la réorientation.

halogénure	$F^-$			$I^-$		
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$
1ère (ps)	9.2	5.3	3.9	5.8	3.0	2.0
2ème (ps)	7.2	3.5	2.4	6.3	3.5	2.3
3ème (ps)	6.3	3.2	2.4	6.2	3.4	2.5
4ème (ps)	6.2	3.2	2.4	6.2	3.4	2.5

TAB. 2.14 – Temps de réorientation des molécules selon les couches ; l'incertitude sur les valeurs est d'environ  $\pm 0.4$  ps pour  $\tau_1$ ,  $\pm 0.2$  ps pour  $\tau_2$  et  $\pm 0.1$  ps pour  $\tau_3$ .

Ces différents temps caractéristiques nous permettent de distinguer des différences dans les propriétés dynamiques du solvant autour des halogénures. Cependant cette mesure ne donne aucune idée sur le mécanisme qui régit la réorientation des molécules d'eau proche du soluté. Pour cela nous allons nous intéresser au mouvement de réorientation des molécules d'eau en utilisant l'approche du modèle étendu de saut développé dans l'équipe [15, 16]. Comme nous le verrons dans la prochaine section ce mécanisme non seulement explique la réorientation des molécules d'eau mais aussi leur passage d'une couche à une autre.

## 2.7 Le modèle de saut

La dynamique de réorientation des molécules d'eau fut longtemps décrite par un mouvement diffusif, i. e. une série de réorientations infinitésimales des liaisons OH contrôlées par les fluctuations thermiques. Ce modèle introduit notamment un mécanisme dont la première étape est la rupture de la liaison hydrogène de la molécule qui se réoriente, suivie de la réorientation par mouvements infinitésimaux. A ce jour ce modèle est très répandu.

Laage et Hynes [15] [16] proposent un mécanisme où la réorientation d'une molécule d'eau entraîne la rupture et la création de liaisons hydrogènes par des phénomènes concertés au contraire du modèle diffusif qui suggère que la rupture de la liaison hydrogène et la réorientation de la molécule d'eau interviennent successivement. A la différence du modèle diffusif où la réorientation s'opère par étapes diffusives infinitésimales, dans le modèle de saut étendu [15] cet échange de liaison hydrogène se fait par des sauts angulaires de grande amplitude d'une liaison OH de la molécule d'eau qui se réoriente, effectués sur des échelles de temps très courtes. Enfin les résultats du modèle de saut étendu [15, 16] sont en bonne adéquation avec les expériences de RMN [19, 20] et les simulations [15, 16], et l'application du modèle de saut à la réorientation des molécules d'eau autour de  $Cl^-$  [16] donne notamment une interprétation de la différence entre les temps extraits par les expériences de spectrométrie ultrarapide [12] [13] et la RMN [19, 20].

Dans cette section nous nous sommes appliqués à utiliser ce modèle sur l'iode et le fluorure afin d'extraire des différences dans le mécanisme de réorientation qui pourraient être les sources des caractères accélérateurs et ralentisseurs de la dynamique de l'eau de  $I^-$  et de  $F^-$ . Par ailleurs, ce modèle est clef dans la perspective de comprendre la dynamique de l'hydratation des halogénures.

### 2.7.1 Les principes du modèle de saut étendu

Dans le modèle de saut les réarrangements du réseau de liaison hydrogènes et la réorientation des molécules sont liés. La réorientation d'une molécule d'eau est composée de deux types de mouvements indépendants [15, 16] :

- Le mouvement par saut de grande amplitude, régit par un mécanisme concerté,

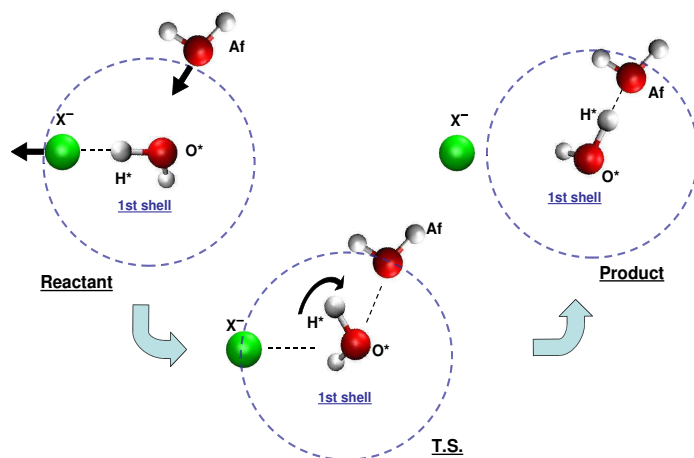


FIG. 2.36 – Le mécanisme de saut d’une molécule d’eau  $Wat^*$  entre l’accepteur initial  $X^-$  et l’accepteur final  $O_f(wat)$ .

qui entraîne la rupture et la création de liaisons hydrogènes différentes.

- Le mouvement diffusif qui s’exerce entre deux sauts successifs et correspond à la réorientation de l’axe donneur-accepteur  $O^*X^-$  de la liaison hydrogène intacte (réorientation de référentiel, Fig. 2.36).

La figure 2.36 représente les étapes du mécanisme de saut d’une molécule d’eau initialement liée à l’halogénure.

La réorganisation de l’environnement qui entraîne la sur-coordination de l’halogénure et la sous-coordination de la molécule d’eau  $O_f$  déclenche le processus, car la liaison  $O^* - H^*$  peut briser la liaison hydrogène avec  $X^-$ , se réorienter et créer immédiatement une autre liaison hydrogène avec  $O_f$ , ce qui minimise le coût énergétique de la rupture la liaison hydrogène  $X^- \cdots HOH$  [15, 16].

La première étape du mécanisme est alors la sous-coordination de la molécule d’eau finale, et la sur-coordination de  $X^-$ . Ensuite la nouvelle molécule d’eau entre dans la première couche de  $O^* - H^*$  alors que dans le même temps  $X^-$  sort de la couche de solvation (réactif dans la figure 2.36). L’état de transition correspond à une liaison hydrogène bifurquée, liaison hydrogène où un hydrogène donne une liaison à deux accepteurs, ici  $X^-$  et  $O_f$ .

Enfin il y a stabilisation de la nouvelle liaison hydrogène (produit Fig. 2.36). Grâce à ce mécanisme la molécule d'eau initialement dans la couche de solvation de l'halogénure sort de celle-ci. Le mécanisme de réorientation entraîne donc l'échange des molécules d'eau entre la première et la deuxième couche de  $X^-$ .

Afin de comparer les temps extraits de ce modèle avec les expériences de RMN [19][20] et de spectrométrie ultrarapide [12, 13], et comme les deux mouvements impliqués dans la réorientation des molécules d'eau dans le voisinage des halogénures (saut et référentiel) sont indépendants, on peut écrire le temps caractéristique de deuxième ordre  $\tau_2^X$  de la réorientation des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation de  $X^-$  [15, 16],

$$\frac{1}{\tau_2^X} = \frac{1}{\tau_2^{XW,saut}} + \frac{1}{\tau_2^{X,ref}} \quad (2.13)$$

où  $\tau_2^{XW,saut}$  est le temps caractéristique de la réorientation par saut de grande amplitude la liaison OH et  $\tau_2^{X,ref}$  le temps caractéristique de réorientation du référentiel.

Le temps de réorientation par saut est calculé en utilisant le modèle de saut d'Ivanov [47] pour lequel on considère que la molécule qui saute est sphérique si bien que la probabilité de saut est la même selon tous les axes - ce qui est une bonne approximation car même si les molécules d'eau sont anisotropes, les constantes de diffusion rotationnelles sont proches de la constante de diffusion rotationnelle moyenne isotrope [15, 16, 47]

$$\tau_n^{saut} = \tau_0 / \left( 1 - \frac{1}{2n+1} \frac{\sin(n+1/2)\Delta\theta}{\sin\Delta\theta/2} \right) \quad (2.14)$$

où  $\Delta\theta$  est l'amplitude du saut et  $\tau_0$  le temps moyen entre deux sauts - inverse de la constante de saut -  $\tau_0^{XW} = 1/k_+$  et  $\tau_0^{WX} = 1/k_-$ .  $\tau_0$  correspond au temps d'échange de liaison hydrogène que nous avons introduit dans la section 2.6.2, il faut noter que les définitions des liaisons hydrogènes pour le calcul de ce temps sont plus strictes qu'usuellement afin de ne prendre en compte que des échanges entre états stables et éliminer le phénomène de recroisement.

L'introduction de la réorientation du référentiel est naturelle dans ce schéma, en effet dans le modèle de saut d'Ivanov [47] les mouvements sont figés entre les sauts, cependant la diffusion des molécules d'eau engendrent la réorientation dans l'espace de la liaison hydrogène initiale par le biais du réarrangement de

l'axe donneur-accepteur ( $O^* - X^-$  ici). On doit donc ajouter cette contribution à celle due aux sauts, ce modèle est nommé le modèle étendu de saut. On calcule le temps de réorientation du référentiel de manière directe en extrayant la fonction de corrélation d'orientation de la molécule d'eau considérée entre deux sauts [15, 16]. Ce temps correspond au temps mesuré par la spectroscopie femtoseconde [12][13]. En effet, la fsIRS mesure le temps de réorientation  $\tau_2$  des liaisons OH dont le temps de relaxation de l'excitation de la vibration est long devant celles qui sont liées par liaison hydrogène à une molécule d'eau, i.e. celles qui restent liées par liaison hydrogène à  $X^-$  (à l'exception de  $F^-$ ) et se réorientent de manière diffusive. La spectroscopie femtoseconde est donc sensible à la réorientation du référentiel [16].

Si on applique le modèle étendu de saut à l'eau bulk (saut entre molécules d'eau) et à la première couche de solvation des halogénures (saut entre  $X^- \cdot \cdot \cdot HOH$  et  $H_2O \cdot \cdot \cdot HOH$ ), on peut confronter nos résultats avec ceux de la RMN grâce à l'équation 2.8, et déterminer quelles sont les importances relatives des contributions (saut et référentiel) à la réorientation des molécules d'eau dans le voisinage de  $X^-$ . De plus grâce aux paramètres géométriques que l'on extrait lors des sauts, on peut mettre en évidence la réorganisation de l'environnement (distance  $X^-O^*$ , distance  $O^* - O_f$  etc.), processus clef des mécanismes des sauts considérés.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au saut entre deux molécules d'eau afin d'une part de vérifier nos simulations en les comparant aux travaux de Laage et Hynes [15] et pour d'autre part obtenir une référence à l'étude des deux autres sauts impliqués dans nos simulations.

### 2.7.2 Le saut entre deux molécules d'eau

Dans cette section, nous appliquons le modèle de saut étendu sur l'eau "bulk". Cette étude, déjà effectuée, avec un modèle d'eau non polarisable (SPC-E) dans la référence [15], a pour but d'établir une référence pour évaluer l'influence de chaque ion sur la dynamique de sa couche d'hydratation. Outre les temps de sauts, de réorientation de référentiel et l'amplitude du saut, on extrait des paramètres géométriques impliqués dans le saut tels que les distances  $O^* - X^-$ ,  $O^* - O_f(wat)$  ou  $X^- - O_f(wat)$ . Ces caractéristiques permettent de donner une idée plus précise

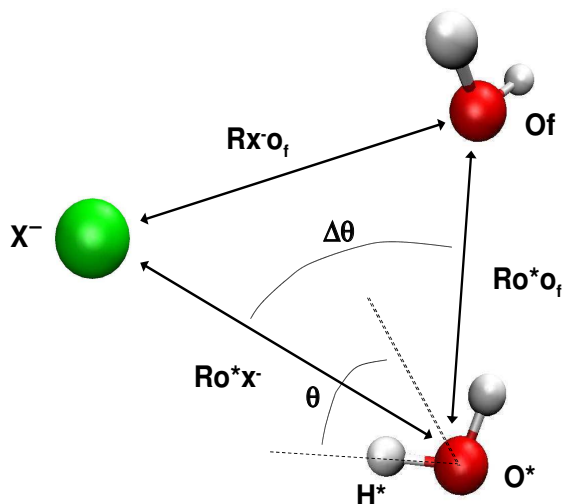


FIG. 2.37 – Représentation des paramètres (distances et angles) extraits lors du saut considéré. Ici  $X^-$  correspond au premier accepteur ( $F^-$ ,  $I^-$  ou un oxygène pour une molécule d'eau) ;  $\Delta\theta$  l'amplitude du saut, est l'angle  $\widehat{X^-O^*O_f}$  lorsque le saut a lieu ;  $\theta$  est l'angle que fait  $O^*H^*$  avec la bissectrice de  $\widehat{X^-O^*O_f}$  ; les autres paramètres sont les différentes distances impliquées dans le saut.

du mécanisme de réorientation.

Ces paramètres sont schématisés dans la figure 2.37.

Lors de l'échange de partenaire de la liaison  $O^*H^*$  qui prend place lors du saut par une réaction chimique, le réactif et le produit sont de même nature. L'évolution des paramètres géométriques est donc symétrique par rapport à l'état de transition (état où  $O^*H^*$  a une liaison hydrogène bifurquée,  $t=0$  dans les graphes).

Dans la figure 2.38, on représente l'amplitude  $\Delta\theta$ , l'angle  $\theta$  ainsi que l'angle hors du plan ( $X^-$ ,  $O^*$ ,  $O_f$ ) de la liaison  $O^*H^*$  ; le graphe (Fig. 2.39) représente les principales distances lors du saut ; les évolutions de ces valeurs sont parfaitement symétriques comme attendu.

L'étude des distances montre que le nouvel accepteur pénètre légèrement dans

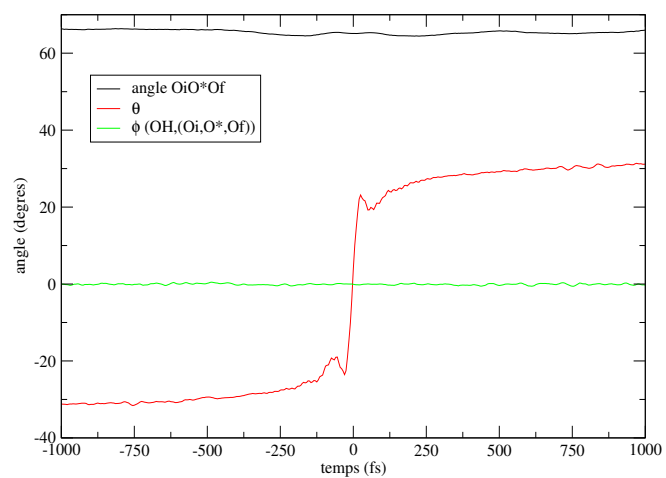


FIG. 2.38 – Les angles impliqués dans le mécanisme de saut entre deux molécules d'eau.

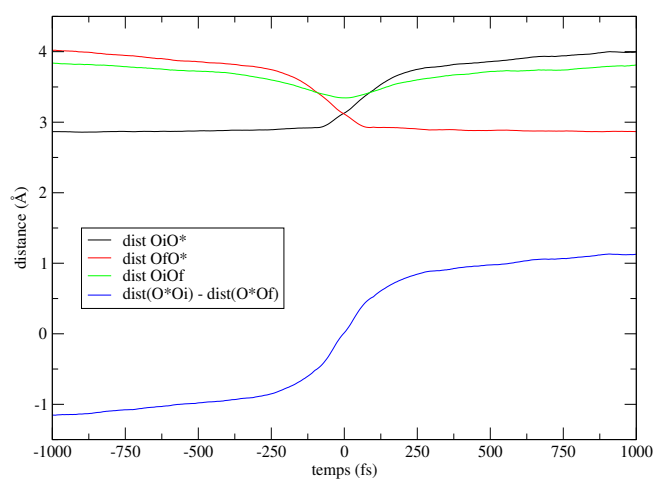


FIG. 2.39 – Les distances impliquées dans le mécanisme de saut entre deux molécules d'eau.



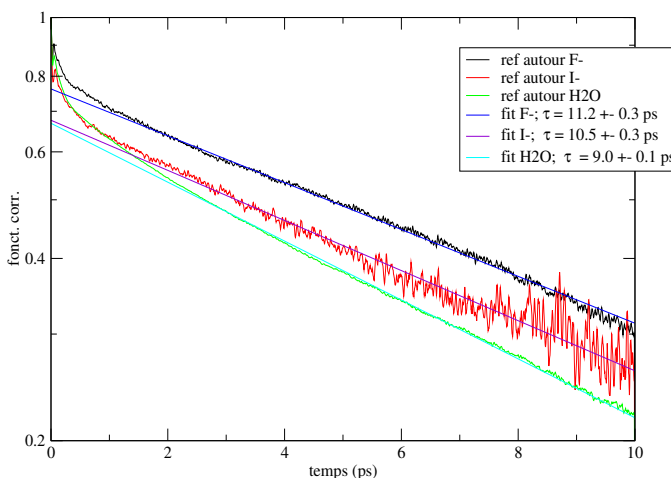


FIG. 2.40 – Temps caractéristique de réorientation des molécules d’eau liées par liaison hydrogène à un Fluorure, un Iodure, ou une molécule d’eau (temps de réorientation du référentiel, i.e. temps de réorientation entre les sauts).

la première couche du premier, et donc subit légèrement son influence.

On a tracé aussi les fonctions de corrélation temporelle desquelles on tire le temps de réorientation du référentiel (Fig. 2.40) et le temps de saut (Fig. 2.41). On reporte les caractéristiques du saut dans le tableau 2.15. Dans la suite, nous étudions les sauts entre halogénures et l’eau pour conclure sur les paramètres importants de la réorientation des molécules d’eau dans le voisinage des anions qui déterminent leurs effets ralentisseurs/accélérateurs sur la dynamique du solvant.

### 2.7.3 Le saut entre l’halogénure et une molécule d’eau

Nous avons appliqué le modèle de saut étendu pour les molécules initialement liées à  $F^-$  ou  $I^-$ . En plus du mécanisme de réorientation des molécules d’eau de la couche d’hydratation, on pourra déterminer le mécanisme d’échange entre la première et la deuxième couche et compléter l’étude des mécanismes d’échange entre la première et la deuxième couche d’hydratation pour les halogénures.

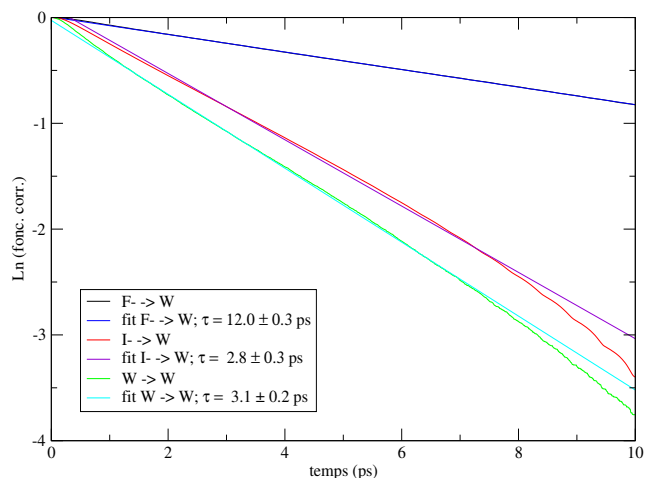


FIG. 2.41 – Temps caractéristique des sauts entre les halogénures et l’eau (période de saut); temps de vie de la liaison hydrogène entre l’eau et l’halogénure avant qu’il ne se forme une liaison hydrogène avec un autre accepteur.

### Le Fluorure

L’évolution des différents angles pour le saut  $F^- \rightarrow O_{wat}$  est reportée dans la figure 2.42. Contrairement au saut  $O_{wat} \rightarrow O_{wat}$  les trajectoires ne sont pas symétriques de par la nature différente du réactif ( $O^*H^*$  lié à  $F^-$ ) et du produit ( $O^*H^*$  lié à  $O_{wat}$ ). L’amplitude de saut est très similaire à celle entre molécules d’eau ( $62^\circ$  contre  $65^\circ$ ).

Le graphe (Fig. 2.43) reportant les distances montre que le nouvel accepteur ( $O_f$ ) ne pénètre pas dans la couche d’hydratation du fluorure ( $[F^-O_f]_{min} > 3.3 \text{ \AA}$ ) à cause de la taille réduite et de la stabilité de celle ci. Cette grande stabilité, provenant de la force de la liaison hydrogène avec le fluorure, est reflétée par un temps de saut très lent de  $\sim 12.0 \text{ ps}$  (Fig. 2.41) en adéquation avec le PMF (Fig. 2.30).

Enfin nous avons reporté l’évolution du nombre de liaisons hydrogènes données à  $F^-$  et à  $O_f$  lors du saut dans la figure 2.44. L’environnement se réarrange de telle manière que le nombre de liaisons H données au fluorure augmente légèrement pendant que celui de  $O_f$  diminue. Ceci facilite l’entrée du nouvel accepteur dans

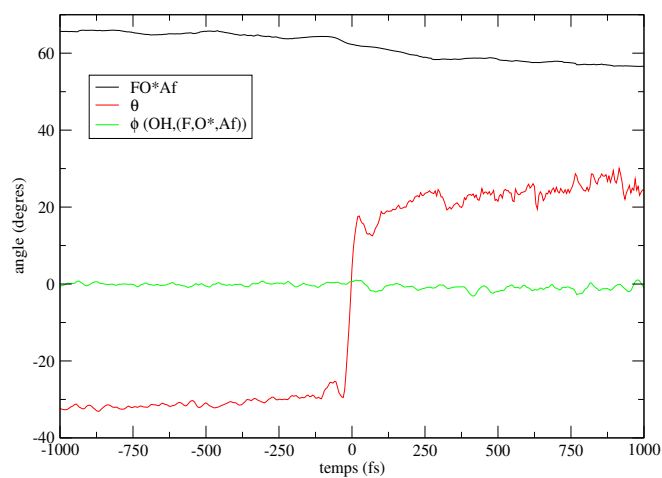


FIG. 2.42 – Les angles impliqués dans le mécanisme de saut entre le fluorure et une molécule d'eau.

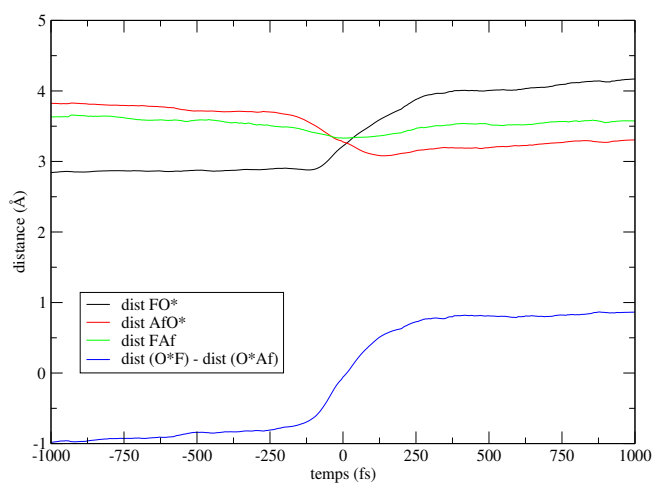


FIG. 2.43 – Les distances impliquées dans le mécanisme de saut entre le fluorure et une molécule d'eau.

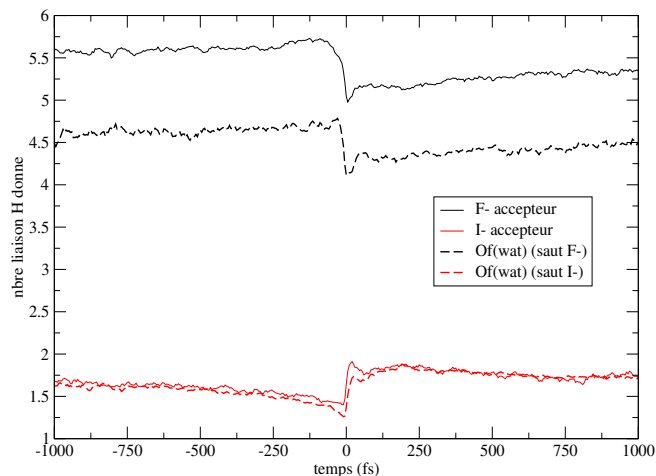


FIG. 2.44 – Evolution du nombre de liaisons données au premier et au second accepteur lors du saut d'une molécule d'eau entre un halogénure et une molécule d'eau.

la première couche de  $O^*$  et à la frontière de la couche de  $F^-$ , qui est l'étape cinétiquement déterminante [48]. Puis  $O^*H^*$  se réoriente en effectuant un saut angulaire et enfin  $O^*$  quitte la couche d'hydratation du fluorure.

## L'Iodure

Les figures 2.45 et 2.46 présentent respectivement les évolutions des angles et des distances lors du saut  $I^- \rightarrow O_{wat}$ . Dans ce cas aussi l'évolution des paramètres géométriques n'est pas symétrique par rapport à l'état de transition. Ici, l'amplitude du saut est significativement plus importante que pour les cas de l'eau et du fluorure ( $73^\circ$  pour  $I^-$  contre  $65^\circ$  et  $62^\circ$  pour  $F^-$  et  $H_2O$  respectivement).

Les distances pertinentes lors du saut sont très asymétriques à cause des caractéristiques géométriques très différentes des liaisons hydrogènes composant réactif et produit.

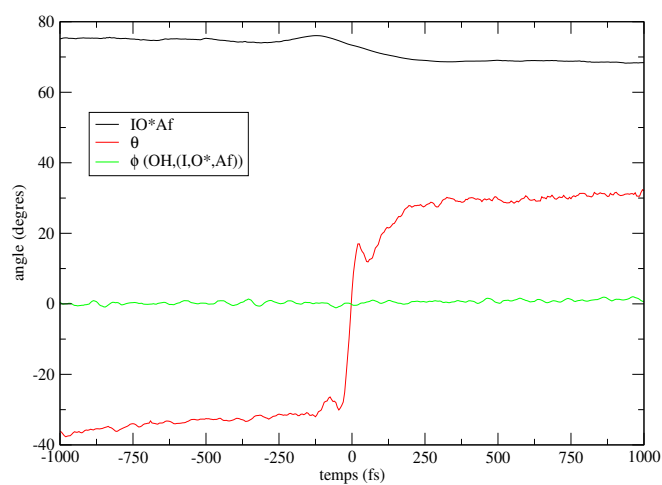


FIG. 2.45 – Les angles impliqués dans le mécanisme de saut entre l’iodure et une molécule d’eau.

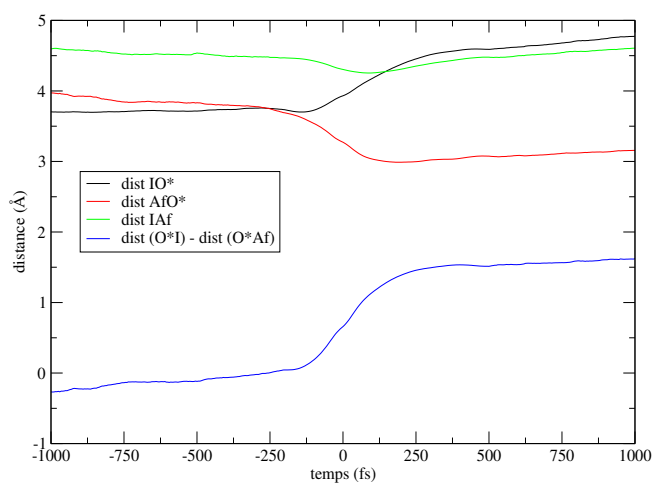


FIG. 2.46 – Les distances impliquées dans le mécanisme de saut entre l’iodure et une molécule d’eau.

Paramètres	$F^- - H_2O$	$I^- - H_2O$	$H_2O - H_2O$
$\Delta\theta$ amplitude (degrés)	62	73	65
$\tau_0$ temps de saut (ps)	12.0	2.8	3.1
$\tau_2^{ref} = \tau_2^{OO}$ (ps)	11.2	10.5	9.0
$\tau_2^{saut}$ Ivanov (ps)	14.3	2.8	3.5
$\tau_2^{sautetend.}$ saut étendu (ps)	6.3	2.2	2.5
$\tau_2^{reor}$ MD (ps)	5.3	3.0	3.3

TAB. 2.15 – Les caractéristiques des sauts impliqués dans les systèmes eau/halogénures.  $\Delta\theta$  est l’amplitude du saut (Fig. 2.37);  $\tau_0$  est le temps caractéristique de saut (Fig. 2.41);  $\tau_2^{ref}$  est le temps de réorientation du référentiel (Fig. 2.40);  $\tau_2^{saut}$  est le temps de réorientation des molécules issues du saut établi grâce à l’éq. 2.14;  $\tau_2^{sautetend.}$  est le temps de réorientation des molécules d’eau issues du modèle de saut étendu (eq. 2.13) [15, 16].

### Temps de réorientation

Dans le tableau 2.15, on reporte les temps caractéristiques des sauts que nous avons étudiés afin de pouvoir les comparer et d’extraire les propriétés dynamiques pertinentes qui définissent les solvations de  $F^-$  et  $I^-$ .

Tout d’abord, on remarque que les temps de réorientation provenant du modèle de saut étendu corroborent le caractère structurant et déstructurant des deux anions (i.e. ralentisseur/accélérateur)

$$\tau_2^{reor,saut,F^-} > \tau_2^{reor,saut,H_2O} > \tau_2^{reor,saut,I^-}$$

Le temps de référentiel ne varie pas beaucoup selon les accepteurs, en revanche le temps de saut évolue énormément selon le soluté (12.0 ps pour  $F^-$  et 2.8 ps pour  $I^-$ ). Dans le mécanisme de réorientation autour du fluorure les deux contributions (référentiel et saut) sont équivalentes, alors que pour l’iodure la contribution de la réorientation du référentiel est presque négligeable. Cette différence de poids entre les contributions est la clef pour distinguer les propriétés entre structurant et déstructurants. D’une part les molécules d’eau autour du fluorure se réorientent de manière importante par un mécanisme diffusif (référentiel),

d'autre part l'eau dans le voisinage de l'iodure se réoriente principalement par le mécanisme concerté de sauts entre accepteurs de liaison hydrogène.

### Comparaison avec l'expérience

Nous comparons maintenant les résultats du modèle de saut étendu avec les résultats expérimentaux issus de la spectroscopie RMN[19, 20] et de la spectroscopie infrarouge femtoseconde[12, 13].

Le rapport des temps de réorientation à comparer au facteur de ralentissement de la RMN est détaillé dans le tableau 2.16.

Paramètres	$F^-$	$I^-$
coefficient B'	0.14	-0.08
$\tau_{2,X-}^{reor} / \tau_{2,bulk}^{reor}$ (RMN)	2.3 ( $n_{hyd} \approx 6$ )	0.5 ( $n_{hyd} \approx 9$ )
$\tau_{2,X-}^{reor} / \tau_{2,bulk}^{reor}$ (saut)	2.5	0.88

TAB. 2.16 – Comparaison du rapport entre les temps de réorientation des molécules d'eau autour des halogénures et au coeur de l'eau (bulk).

L'accord entre les résultats du modèle et les mesures de RMN est globalement bon. Il est excellent pour le fluorure mais est plus approximatif pour l'iodure. Pour ce dernier, l'effet d'accélération de la dynamique de l'eau autour de  $I^-$  est sous-estimé dans les simulations. L'origine de cette différence est encore obscure et pourrait provenir du champ de force.

La technique utilisée dans les expériences de spectroscopie infrarouge femtoseconde leur donne accès au temps de réorientation du référentiel de l'iodure que l'on a obtenu dans le modèle étendu de saut. La comparaison de nos temps de référentiel avec les mesures de la fsIRS nous permet donc de vérifier une nouvelle fois la qualité de nos résultats.

Ce temps est mesuré à 7.5 ps pour l'iodure [12] que l'on compare avec les 10.5 ps (Tab. 2.15 extait de nos simulations). Ces deux temps ne sont pas exactement égaux mais ils sont cependant d'un ordre de grandeur similaire, qui en font, dans le modèle étendu de saut, la contribution minoritaire à la réorientation des molécules d'eau. De plus, l'écart entre les deux valeurs provient de la barre d'erreur sur la

valeurs des expériences et des simulations et du fait que l'expérience ne mesure pas rigoureusement le temps de référentiel des molécules d'eau dans le voisinage de l'iodure que nous mesurons.

## 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par des simulations de dynamique moléculaire et un modèle analytique l'hydratation des ions fluorures et iodures afin de comprendre à l'échelle moléculaire ce qui différencie un ion dit structurant comme  $F^-$  et un ion déstructurant comme  $I^-$ .

Nous avons d'abord réalisé une étude structurale du réseau de liaisons hydrogènes formé par les molécules d'eau autour de ces deux ions. Les structures déterminées à partir de nos simulations avec le champ de force polarisable Amoeba conduisent à des distributions radiales et des nombres de coordination en bon accord avec les données expérimentales disponibles (diffraction de rayons X et diffraction de neutrons) et avec d'autres simulations numériques (QM/MM, CPMD). Cette étude structurale montre que dans le cas du fluorure la première couche d'hydratation est compacte et nettement séparée de la deuxième couche, alors que dans le cas de l'iodure elle est large et mal séparée de la deuxième couche. La couche d'hydratation de l'iodure contient deux types de molécules d'eau : certaines sont liées par liaison hydrogène à  $I^-$ , alors que d'autres ne sont liées qu'à des molécules d'eau mais se trouvent à faible distance de l'anion. L'étude de la structure du réseau de liaisons hydrogènes de l'eau autour des deux ions illustre l'ambiguïté des termes structurant/déstructurant. En effet, l'ion  $F^-$ , classé comme structurant, forme des liaisons hydrogènes très fortes avec les molécules d'eau l'entourant et impose une structure différente de celle du bulk ; il déstructure donc le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau. Au contraire, pour  $I^-$  qui est considéré comme déstructurant, la liaison entre l'ion et les molécules d'eau est plus faible qu'entre deux molécules d'eau : ceci incite les molécules d'eau de la première couche d'hydratation à favoriser les liaisons entre molécules d'eau et renforce la structure de l'eau. Cependant, l'étude du caractère tétraédrique de l'environnement des molécules d'eau situées dans la première couche d'hydratation de chacun de ces deux ions ne conduit à aucune différence notable entre  $F^-$  et  $I^-$ .

Nous avons ensuite étudié la dynamique de réorganisation de la couche d'hy-



dratation de ces deux ions. Du point de vue dynamique, un ion structurant a un effet ralentisseur sur la dynamique des molécules d'eau l'entourant, alors qu'un ion déstructurant a un effet accélérateur. Cette étude dynamique a tout d'abord confirmé la force de la liaison hydrogène entre  $F^-$  et l'eau, et la faiblesse de la liaison entre  $I^-$  et l'eau, qui se manifestent dans les temps de vie des liaisons hydrogènes que nous avons calculés. Nos simulations ont confirmé les effets respectivement ralentisseur et accélérateur de  $F^-$  et  $I^-$  mesurés expérimentalement par spectroscopie RMN[19, 20] : les molécules d'eau de la couche d'hydratation de  $F^-$  se réorientent plus lentement que dans l'eau bulk, alors que celles de la couche d'hydratation de  $I^-$  se réorientent plus rapidement. Nous avons ensuite étudié l'origine de ce ralentissement et de cette accélération en utilisant le modèle de saut étendu. Ce modèle, récemment proposé dans l'équipe[15, 16], permet de relier le temps de réorientation des molécules d'eau au mécanisme de réorientation, qui repose sur une combinaison de sauts angulaires lors de l'échange d'accepteur de liaison hydrogène, et de mouvements de réorientation diffusifs entre deux sauts. En raison de la force de la liaison hydrogène  $F^- \cdots OH_2$ , la fréquence des sauts est beaucoup plus faible que dans le bulk. Par contre, la liaison  $I^- \cdots OH_2$  étant faible, la fréquence des sauts est légèrement plus élevée que dans le bulk. La réorientation diffusive entre les sauts est analogue entre ces différents systèmes. Alors qu'elle ne contribue que faiblement au temps de réorientation global pour l'eau bulk ou autour de  $I^-$ , elle devient plus importante que la réorientation par sauts autour de  $F^-$ . La réorientation par saut des molécules d'eau autour des halogénures se traduit par un départ de la molécule d'eau vers la deuxième couche d'hydratation : l'effet ralentisseur ou accélérateur sur la réorientation se manifeste donc également dans les temps de résidence des molécules d'eau autour des ions. Le temps de résidence autour de  $F^-$  est calculé comme étant très long par rapport au bulk, alors que ce temps est plus court que le bulk pour  $I^-$ . Du point de vue dynamique, la différence principale entre  $F^-$  et  $I^-$  se trouve donc dans la fréquence des échanges d'accepteur de liaison hydrogène pour une molécule d'eau initialement liée à l'anion. L'étude actuellement en cours des différentes contributions à l'énergie libre d'activation de ce processus d'échange qui peut être considéré comme une réaction chimique devrait permettre d'accroître la compréhension moléculaire des effets structurants et déstructurants.

## Chapitre 3

### A polyatomic anion : the nitrate ion



The nitrate ion  $NO_3^-$  is involved in many chemical and biological reactions, and it is the subject of many experimental studies [49, 3, 50, 51]. Accordingly, the molecular details of the hydration of this anion, in both its static and dynamic aspects, are of interest, just as for the halide ions discussed previously in this thesis.

The fact that the nitrate ion is molecular leads to additional aspects not present for the halides, namely infrared and Raman spectroscopic features of nitrate can provide additional information on its hydration in dilute and concentration solutions. For example, in bulk aqueous solution, several infrared (IR) and Raman investigations have revealed that both the concentration and the counter-cation have an influence on the spectral bands of  $NO_3^-$  [52, 53, 54, 55].

Indeed, the vibrational spectroscopy of the nitrate ion in water exhibits quite interesting features. The isolated nitrate anion is nominally planar and has  $D_{3h}$  [56] symmetry and the net negative charge is equally distributed among the three equivalent oxygen atoms. In a polar solvent such as water, infrared spectra and Raman spectra show a double peak in the asymmetric stretching mode compared to the gas phase spectra [57], [58]. This is evidently the consequence of some sort of asymmetric solvation of the anion by the aqueous environment which can break this symmetry and partially localize the negative charge.

$NO_3^-$  is also a weak structure breaker anion [19, 20]. Using many of the same

methods that we employed in Chapter 1 for the Halide ions, we can perform an analysis of the solvation of nitrate ion in aqueous solution, in terms of both the static structure and the hydration dynamics in order to shed light on relevant mechanisms which are the source of the ion's structure breaker character. The key features of the nitrate ion which differentiate it from the halides are, of course, that it is molecular, and that the single net negative charge is (presumably) delocalised over its three oxygen sites. These features should lead to hydration structure and dynamical behavior differing from those of the Halides.

Along these lines, we anticipate ultrafast infrared spectroscopy will open up a broad new field of investigation of anionic solvation mechanisms. Since the nitrate ion has such a widespread importance, it should be the future target of such experiments. Therefore numerical simulation investigation of the solvation of nitrate ion will help to interpret such experiments, and the current studies should be helpful not only in their interpretation, but also in motivating new experiments.

Moreover, the nitrate ion is very abundant in the atmosphere. It is found in many atmospheric aerosols, and it plays an important role in many atmospheric chemical processes [53, 54, 59, 60, 61, 62]. Focussing here on only one example, the sea aerosols coming from wave action, or mineral dust produced by the wind over soils, can be entrained in the atmosphere for weeks. These aerosols, which are transported through polluted environments, can be highly heterogeneously reactive with nitrogen oxides like  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  to yield nitrate salt products. Because of their physicochemical properties (scattering and absorption solar radiation by particles), these nitrate salt aerosols have an influence on climate forcing [53, 54]. An important aspect for the present Chapter is that it has been shown that the aqueous environment of nitrate in such aerosols controls the rate and the extent of chemical reaction between sea salt or mineral dust and nitrogen oxides [53, 54].

Finally, due to the involvement of nitrate ion in heterogeneous processes in the above and other interfacial environments, many recent structural computational studies have addressed the issue of the location of nitrate with respect to an aqueous interface in [61], [62], [59]. These works have produced conflicting results concerning the propensity for nitrate for the air-water interface, i.e., whether the ion would be preferentially found at the surface or in the bulk of the solution. Some studies [62] predict that the coordination around a nitrate anion near

the interface differs from the water coordination around the ion in the bulk of the aqueous solution, and suggest that nitrate anions could exhibit unique interfacial chemistry. From this point of view (propensity, unique chemistry) the solvation mechanism of nitrate in bulk water can bring some clues to help understand these phenomena.

In the remainder of this Chapter, we will analyse the hydration of nitrate ion employing the same methods that we used for Halides chapter. We start by characterising the solvent structure in the vicinity of the ion through the standard rdf and coordination number (section 3.2.3). Then, we examine the influence of nitrate ion on the solvent H-bond network by calculating tetrahedral parameters (section 3.2.6) of water molecules and by investigating water pairs around the nitrate ion (section 3.2.7). Subsequently, we extract dynamical times involved in the solvation mechanisms (H-bond lifetimes, residence times in sections 3.3.1, 3.3.2 and 3.3.3 respectively) and then examine the water molecules' reorientation behavior next to the anionic solute through the jump model analysis (section 3.4). Some concluding remarks are given in section 3.5.

### 3.1 Simulation method

We wish to have a simulation method with applies to the nitrate ion symmetry breaking issue as well as to the structure and dynamics of the water molecules solvating the ion. In order to model the symmetry breaking of nitrate ion in water we need to use a force field which is able to model the changing charge distribution of its atoms.

Because its uses a standard potential previously constructed to reproduce some given properties, a classical force for the anion field is not sufficient for this purpose, since it does not take into account changes of the nature of the ion's charge distribution, bond lengths and character, angles etc. In order to address this aspect, we have used the QM/MM method to run simulations in which the nitrate anion is treated at the QM level, while the surrounding water molecules interact with each other via a classical force field (fig. 3.1). Such a treatment of only the ion's quantum electronic structure is justified by the small charge transfer between the nitrate ion and the surrounding water molecules [52].

As mentioned in the QM/MM appendix C, we have used the modified CHARMM/GAMESS-*us* [63, 64, 65] interface. The system is defined by 1999 water molecules, and 1 nitrate anion. The box length is 39.1 Å and the density is 0.997  $\text{gcm}^{-3}$ . After a 50 ps equilibration at 300 K, we performed 3 independent microcanonical simulations of approximately 200 ps with periodic boundary conditions. The timestep is 0.5 fs. The water model is the rigid TIP4P model from the CHARMM 22 force field [63, 64]. We treated electrostatic interactions in the direct space with a cut-off of 18.0 Å, and 12.0 Å for the van der Waals interactions. We use the anion-water interaction Lennard-Jones parameters from Dang's force field [61]. Moreover we used a smoothing potential for the electrostatic interaction between nitrate and water molecules. This smoothing potential, described in the QM/MM appendix C, extends from 15 to 18 Å from the nitrogen atoms.

We have treated the nitrate in QM with the Restricted Hartree Fock level method [66], and used Double Zeta basis set [67] with diffuse and polarisation functions [30]. This RHF method is sufficient to extract the nitrate anion geometry and charges while we used a large basis set with diffuse and polarizable functions in order to take into account the ionic character of the solute.

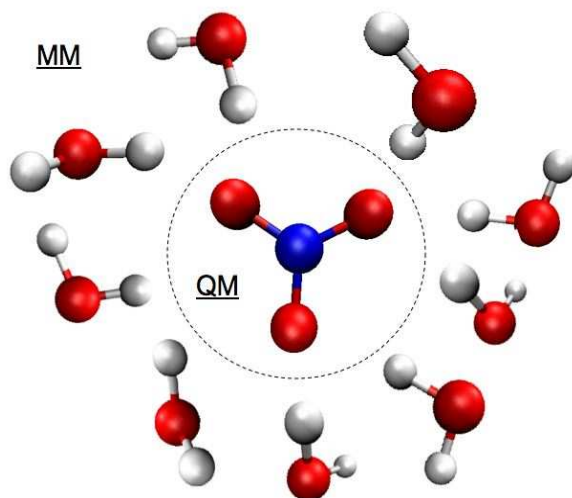


FIG. 3.1 – QM and MM regions for the nitrate-water system.

## 3.2 Structural analysis

In the same fashion as for the structural part 2.5 of the Halides chapter, we present here the structural results extracted from our simulations. In order to validate our method, we compare our radial distribution functions (rdf) with both those extracted from other simulations and those extracted from experiments.

### 3.2.1 Scattering Experiments

Experimental data from X-ray diffraction and neutron scattering [68, 69, 70, 71] experiments on nitrate solutions have been obtained at high concentrations in order to extract a good signal to noise ratio, a feature which will complicate the comparison with the present calculations. Table 3.1 compiles and compares the high concentration experimental data with our low concentration simulation results.

There is disagreement between X-ray and neutron scattering experimental conclusions concerning the hydration structure around the nitrate ion. X-ray measurements on two different solutions,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{NaNO}_3$  [68, 69]. Caminiti claims in ref [69] that the counter ion has a large influence on the first hydration

Method	X-rays	X-rays	Neutr. scatt.	Neutr. scatt.	QM/MM
Reference	[68]	[69]	[70]	[71]	here
$c$ ( $molL^{-1}$ )	8	5-7	5.55	7.8	0.028
cation	$NH_4^+$	$Na^+$	$Na^+$	$Na^+$	-
Water	$H_2O$	$H_2O$	$D_2O$	$D_2O$	TIP4P
1st max $g_{NO}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	3.4	3.1-3.45	3.7	ax :2.65 rad :3.4	3.5
1st max $g_{NH}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	-	-	2.7	ax :2 rad :2.65	2.7
1st max $g_{OO_{wat}}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	-	2.92	-	-	2.75
$n_{NO}$	-	-	-	4.7	11.7
$n_{NH}$	9	6	$5.0 \pm 0.5$	-	10.7
$n_{OO}$	-	-	-	-	3.7
$n_{OH}$	-	-	-	-	2.7

TAB. 3.1 – Comparison of all the structural data extracted from different experiments and from our simulations.

shell. For the  $NH_4^+$  counter ion, this author observed a tetrahedral configuration of water molecules around each  $O_{NO_3^-}$  with the coordination number  $n_{NH} \approx 9$ , while for the  $Na^+$  counterion,  $n_{NH} \approx 6$ , with a hexahedral configuration.

In contrast with the  $NH_4^+$  solution results, but closer to the  $Na^+$  solution results, Neutron Scattering experiments [70] [71] with  $Na^+$  counterion indicate a different solvation shell with fewer water molecules solvating the nitrate anion ( $n_{NO} \approx 4.7$ ,  $n_{NH} \approx 5.0$ ). As will be discussed in more detail below, these coordination numbers differ from our simulation results. On the other hand, the locations of the first maxima of  $g_{NO}(r)$  and  $g_{NH}(r)$  are similar for all experiments and our simulation.

Despite this agreement concerning  $g(r)$  maxima, we note that our coordination numbers are about a factor of two larger than the experimental estimates (at least for  $Na^+$  counterion) : we find more water around nitrate ( $n_{NO} \approx 11.7$ ) and around each oxygen ( $n_{OO} \approx 3.7$ ) with less than 3 hydrogen atoms in the first shell of each  $O_{NO_3^-}$  ( $n_{OH} \approx 2.7$ ). These coordination numbers suggest that our low concentration simulation gives a more structured hydration than do the high concentration experiments, namely the number of hydrogen bonds with  $O_{NO_3^-}$  is greater than expected from experiments ; on the other hand, they correspond to

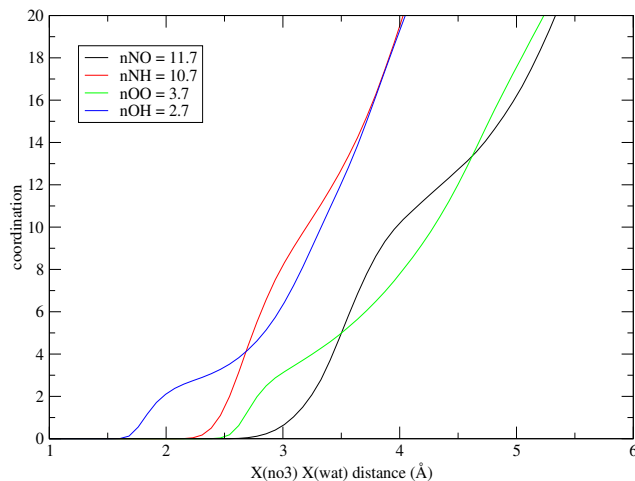


FIG. 3.2 – The different coordination numbers for the nitrate-water system.

expectations based on the number of lone pairs on the nitrate ion. In figure 3.3 we represent a snapshot of a common configuration of solvent around the nitrate anion in our simulations.

One further aspect of these experimental results can be addressed. Neilson et al [71] - based on high concentration X-ray measurements - indicate that two kinds of waters coexist in the vicinity of nitrate. Some waters are in the plane of the nitrate anion (radial waters) and generally make H-bonds to the  $O_{NO_3^-}$ , while the waters of the second kind are located on the top or the bottom of the plane (axial waters) and are H-bonded to another water molecule rather than to the ion. In order to examine this question for our simulated results, we consider the difference between the summed of nitrate oxygen coordination number ( $3n_{OO} = 11.4$ ) and the nitrogen coordination number ( $n_{NO} = 11.7$ ).

These two values show that there are very few water molecules in the first shell of  $N_{NO_3^-}$  which do not belong to the solvation shell of any nitrate oxygen  $O_{NO_3^-}$ . If we compare the sum of the three  $O_{NO_3^-}$  first shell volumes and the  $N_{NO_3^-}$  first shell volume, we see that the difference is the volume on the top and bottom of the nitrogen atoms. Therefore since  $3n_{OO} \approx n_{NO}$ , we can conclude that there are no water molecules in these parts of space for the first shell. Consequently we do not



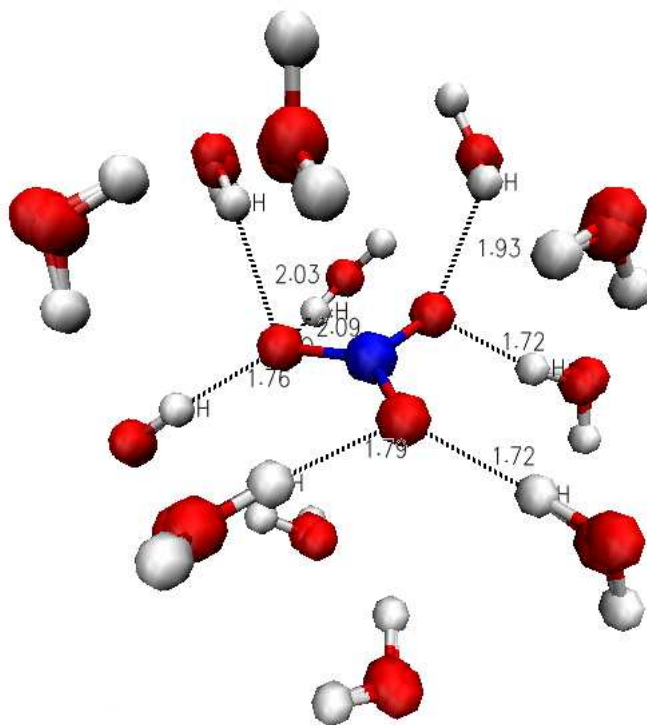


FIG. 3.3 – Snapshot of the water (TIP4P model) configuration around the nitrate in our simulation (distances are in Å).

confirm the existence of both axial and radial waters in our simulations. Again, the snapshot figure 3.3 gives an impression of a typical arrangement of the waters around the nitrate ion. We need to mention that the some waters seem on the top and the bottom of the nitrate anion because of the perspective in this figure.

### 3.2.2 Numerical Experiments

The simulations with which we compare our work are those of Dang [61], Rode [72] Minofar [60] and Salvador [59]. Dang used a polarizable force field - the polarisation is localized on the nitrogen atom for nitrate - and ran the simulation in the NPT ensemble with periodic boundary conditions at 300 K, while both Salvador and Minofar used a polarizable force field with the polarisation localised on the  $\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  and with different Lennard Jones parameters from those of

Dang.

Finally, Rode used a QM/MM method with periodic boundary conditions in the NVT ensemble. The QM region was defined by the nitrate and the 14-16 nearest water molecules around it (water within a  $4.4 \text{ \AA}$  radius from  $N_{NO_3^-}$ ); this region was treated with RHF and DFT methods with a DZ+ basis set. The simulation which uses the RHF method was made for comparison. Simulations were run at 298 K. In the next section, we compare the radial distribution functions from these simulations with our own.

### 3.2.3 Radial distribution functions

Radial distribution functions involving the nitrate ion and the atoms of water involve nitrogen and water on one hand, and oxygen and water on the other hand. The oxygen ( $NO_3^-$ )-based rdfs give a local picture of the solvent structure, whereas the nitrogen-based rdfs take into account the overall behavior of water in the vicinity of nitrate. We begin the discussion with the latter rdfs.

#### Radial distribution function : $N_{NO_3^-}O_{wat}$

In figure 3.4 we have plotted  $g_{NO}(r)$  according to the three theoretical treatments.

The first peak of our simulated  $g_{NO}(r)$  is centered at a smaller separation than that of Rode [72], but is similar to that of Dang [61]. Since we set up our system with the Lennard Jones parameters extracted from Dang, the latter result is not surprising.

Our  $g_{NO}(r)$  is much more structured than those from the other two simulations. For example, (a) our  $g_{NO}(r)$  first peak is higher than Dang's and Rode's, and (b) our  $g_{NO}(r)$  second shell peak is well pronounced, while Dang's  $g_{NO}(r)$  has no significant structure after the 1<sup>st</sup> shell. While Rode's radial distribution function does have a structured second shell, it is centered  $0.5 \text{ \AA}$  closer to  $N_{NO_3^-}$  than is ours.

Our results can be more favorably compared to those from Salvador and Mino-far. Indeed, even if the localisation of the first maxima of our simulation is slightly closer to the  $N$  atom, the intensity of the peak is nearly the same as that of Salvador, but the well after the first shell is deeper in our case than in the Salvador

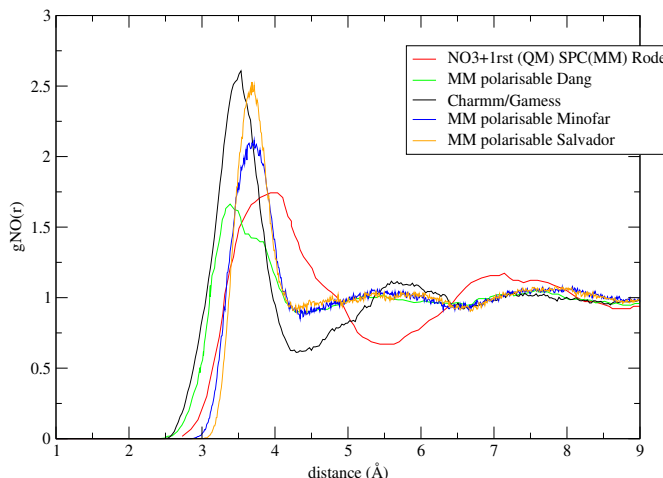


FIG. 3.4 – The  $N_{NO_3^-} O_{wat}$  Radial distribution functions - here (CHARMM/GAMESS [63, 64, 65]); Rode's [72]; Dang's [61]; Minofar's [60] and Salvador's [59].

and Minofar simulations ; this is characteristic of a more structured system in our numerical simulation.

In each the rdfs we notice a slight right shoulder in the first peak - in our results this shoulder, at around 3.55 -3.65 Å, is small because of the large structured 1<sup>rst</sup> peak. This shoulder arises from the water molecules in the first shell of the different nitrate oxygens. In particular, these waters do not have a spherical symmetry around the nitrogen because of the planar ion's three oxygen sites, and the shoulder is the consequence of this lack of symmetry.

Indeed, as we know that the nitrate ion is planar in the gas phase, we have made a study of the ion's planarity of the nitrate ion in solution. Therefore during simulations we extract and plot into a 1D distribution (Fig. 3.5) of the distance between the nitrogen and the nitrate oxygen plane. The distribution is centered on 0, i.e., the nitrogen atoms belongs to the nitrate oxygens plane. Therefore, just as in the gas phase, the average equilibrium configuration of the nitrate ion is planar in solution.

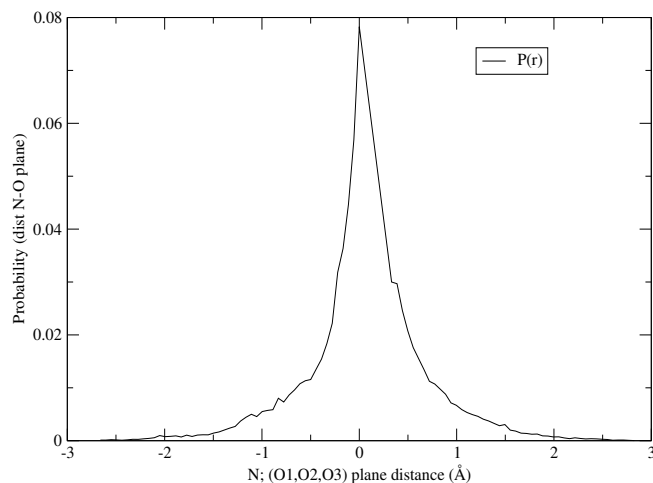


FIG. 3.5 – Distribution of the distance between N and the plane of the (O1,O2,O3) atoms.

### Radial distribution function : $N_{NO_3^-} H_{wat}$

Our nitrogen-water hydrogen rdf  $g_{NH}(r)$  in figure 3.6 also exhibits some differences with respect to the other simulation results. Our first peak result is again more structured than in the other simulations. After the first peak our  $g_{NH}(r)$  is almost flat, with the exception of a mildly pronounced second shell.

Dang's result has an even less pronounced second shell, while in contrast to our and Dang's results, the Rode simulation second shell peak is very high. We consider this Rode results as questionable. This rdf has the shape expected for a solute which the water hydrogen atoms in the second shell do not point toward the solute.

Finally, Salvador and Minofar again find closer radial distribution functions more similar to our simulation than do Dang and Rode, although the first maximum of our simulations still is much more intense and the water molecules around the nitrate anion in our system are more structured. We will return to the issue of the accuracy of our simulations in section 3.2.3.

From the N-O and N-H rdfs we can say that water molecules interact mainly through hydrogen bonds with the nitrate ion, and therefore interactions between

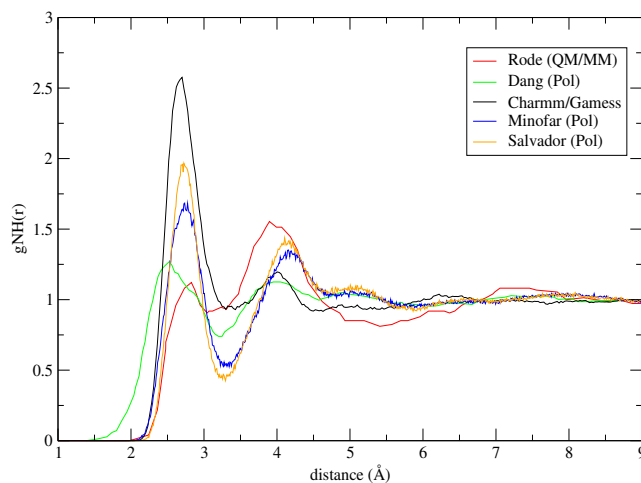


FIG. 3.6 – The  $N_{NO_3^-} H_{wat}$  Radial distribution functions - here (CHARMM/GAMESS [63, 64, 65]); Rode's [72]; Dang's [61]; Minofar's [60] and Salvador's [59].

$O_{NO_3^-}$  and water molecules are the key phenomena to understand these radial distribution functions; indeed the nitrogen does not interact too much with the water molecules because of its positive charge and the fact that it is difficult for water molecule to come close to it.

### Radial distribution functions : $O_{NO_3^-} O_{wat}$ and $O_{NO_3^-} H_{wat}$

The key nitrate oxygen-water interactions are now examined. Specifically, our simulated nitrate oxygen - water oxygen ( $O_{NO_3^-} O_{wat}$ ) and - water hydrogen ( $O_{NO_3^-} H_{wat}$ ) rdfs are displayed in Figure 3.7.

These radial distribution functions confirm that the nitrate's hydration shell of our simulation is strongly structured. In particular, the intense first peak in the  $O_{NO_3^-} O_{wat}$  rdf is indicative of the hydrogen bonds between  $O_{NO_3^-}$  and water molecules. The first peak strength shown by  $g_{OO}(r)$  is repeated in  $g_{OH}(r)$ .

The second shell feature of  $g_{OH}(r)$  is composed of two different peaks. These two peaks of the second shell secondary structure of water hydrogens are related to the first shell of water on one hand and to the second shell on the other hand.

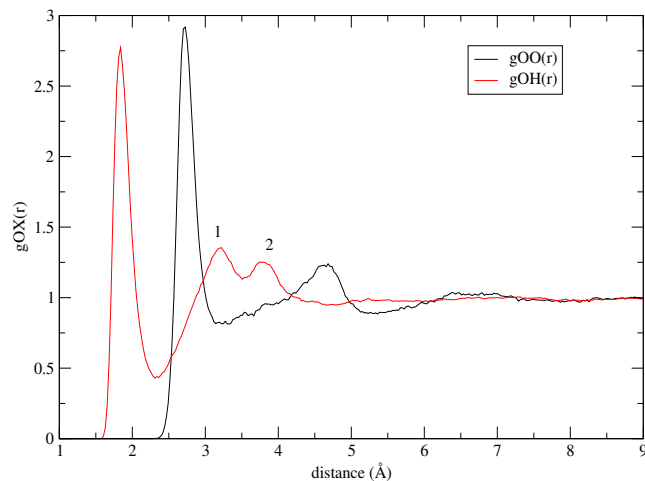


FIG. 3.7 – The  $O_{NO_3^-} O_{wat}$  and the  $O_{NO_3^-} H_{wat}$  Radial distribution functions.

The peak centered at  $3.2 \text{ \AA}$  represents hydrogen atoms which are likely belonging to the first shell water, while the one centered at  $3.8 \text{ \AA}$  is part of the second water shell. These identifications are now supported, beginning with the first of these two peaks, using both the water oxygen and hydrogen rdfs in Fig. 3.7.

The distance ( $d_1$ ) between the first water oxygen peak to the left peak (peak 1) of the second shell of hydrogens ( $d_1 \approx 0.5 \text{ \AA}$ ) allows us to identify the peak 1 as due to non H-bonded hydrogen atoms of water molecules within the first shell. Indeed  $O_{NO_3^-}$  is a H-bond acceptor, then water OH bonds are most favorably directed toward  $O_{NO_3^-}$ . (Hence the difference between the first peaks maximum of  $g_{OO}(r)$  and  $g_{OH}(r)$  close to  $\approx 1.0 \text{ \AA}$ .) Therefore  $d_1$  is a characteristic distance for hydrogen atoms of water molecules in the first shell but pointing away from  $O_{NO_3^-}$ .

The distance between the second water oxygen peak to the right peak (peak 2) of the second shell of hydrogen ( $d_2 \approx 1.0 \text{ \AA}$ ) cannot come from water molecules in the first shell. The  $d_2$  value shows that peak 2 corresponds to water molecules in the second shell which are H-bonded to water molecules in the first shell.

As a final point, a water molecule can be within the first shell of a given  $O_{NO_3^-}^i$  atom, but in the second shell of another one ( $O_{NO_3^-}^j$ ,  $j \neq i$ ). Thus, these special

Method	pol.(Dang)	QM/MM(Rode)	QM/MM(Tobias)	QM/MM(here)
Reference	[61]	[72]	[73]	here
$NO_3^- / wat$	1/600	1/199	1/864	1/1999
1st max $g_{NO}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	3.4	4.0	3.7	3.5
1st min $g_{NO}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	4.4	5.5	4.5	4.5
1st max $g_{NH}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	2.5	2.8	2.8	2.65
1st min $g_{NH}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	3.2	3.1	3.2	3.3
1st max $g_{OO_{wat}}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	-	3.0	2.8	2.7
1st min $g_{OO_{wat}}(r)$ ( $\text{\AA}$ )	-	-	3.2	3.3
$n_{NO}$	$10 \pm 1$	20	12	11.7
$n_{NH}$	-	5-6	8	10.7
$n_{OO}$	-	-	2	3.7
$n_{OH}$	-	1-2	2	2.7

TAB. 3.2 – Comparison of all the data extracted from different simulations.

water molecules can be H-bonded to a water molecule within the first shell of  $O_{NO_3}^j$ . Accordingly, the contribution of these water molecules can be important and leads to the intensity of the second shell structure and to the peak 2 of the hydrogen second shell.

### Coordination number

We record the coordination number of each pair of atoms, calculated via integration of the simulated rdfs up to the first minimum (Fig.3.2) in Table 3.2 (ref. [73] used the same force field as Minofar [60]). The coordination numbers extracted from our simulations are  $n_{NO} = 11.7$ ,  $n_{NH} = 10.7$ ,  $n_{OO} = 3.7$  and  $n_{OH} = 2.7$ . The coordination numbers for nitrogen are somewhat difficult to interpret, since they take into account the different substructures made by the nitrate oxygen. We focus instead on the coordination numbers for the nitrate oxygen atoms.

The values  $n_{OO} = 3.7$  and  $n_{OH} = 2.7$  show that while there are many water molecules around a given nitrate oxygen, not all of them make a hydrogen bond with the solute. At this point, we can affirm that each  $O_{NO_3}^-$  receives ap-

proximately 2-2.5 hydrogen bonds (we approximate this number from the  $n_{OH}$  coordination number, the number of H-bonds is slightly less than  $n_{OH}$  because the definition of a hydrogen bond is more restrictive). Such a range of H-bonds is generally consistent with the Lewis picture of nitrate oxygen : each electron lone pair is a candidate to make a H-bond with a water. Lewis structure arguments would predict 8 lone pairs delocalised on the three oxygen sites, implying 2.66 lone pairs per oxygen, which is approximately the number of H-bonds corresponding to our  $n_{OH}$  coordination number.

The  $n_{OO}$  and  $n_{OH}$  coordination values suggest that the favored position of water is just above or below the nitrate anion plane. Indeed with more than 2 hydrogen bonds per  $O_{NO_3^-}$  atom, water molecules cannot belong to the same plane. Therefore a sort of tetrahedral environment is created around each  $O_{NO_3^-}$  with two preferential positions below and above the nitrate plane for water (a maximum 3 of these sites are occupied).

### Force field discussion

The discrepancy between our simulation radial distribution functions and coordination numbers with other simulations naturally requires a discussion of the validity of our force field. Some relevant parameters are compared in Tables 3.2 and 3.3. We have already remarked that the water solvent configuration around the nitrate anion is much more structured in our system than for the other simulations. Indeed even if  $n_{NO} \approx 11.7$  is similar to Dang's, Rode's and Minofar's values (respectively 10, 21 and 12), the coordination number  $n_{NH}$  is very different to those from these simulations (10.7 compared to 6-8). The coordination numbers for the nitrate oxygen are also larger than for other estimates. All of this strongly suggests that our force field overestimates the interaction between the  $O_{NO_3^-}$  and  $H_{Wat}$ .

As a consequence, the number of H-bonds between nitrate and water is overestimated and H-bonds are stronger than for other simulations. For the dynamical properties of nitrate solvation that are of most interest for this thesis, this indicates that extracted dynamical times will be somewhat longer than for the real nitrate water system. Nonetheless, it will be seen that our discussion of these dynamical issues is focused on mechanistic issues, as opposed to the precise number to be associated with e.g. hydrogen bond lifetimes and reorientation times of a water in



Parameter	Dang [61]	Minofar [60]	Salvador [59]	here
$q_{NO_3^-}$ (e)	+0.57	0.95	+0.95	+0.32
$R_{min}^i/2_{NO_3^-}$ (Å)	1.759	1.80	2.18	1.759
$\epsilon^i_{NO_3^-}$ kcal/mol	0.175	0.160	0.200	0.175
$q_{O_{NO_3^-}}$ (e)	-0.52	-0.65	-0.65	-0.44
$R_{min}^i/2_{O_{NO_3^-}}$ (Å)	1.501	1.88	1.76	1.501
$\epsilon^i_{O_{NO_3^-}}$ kcal/mol	0.158	0.170	0.155	0.158

TAB. 3.3 – Comparison of all the force fields.

shell	1st	2nd	3rd	4th (bulk)
definition (Å)	3.3	5.3	7.9	> 7.9

TAB. 3.4 – Solvation shells definition based on the Oxygen  $g(r)$ .

nitrate's first hydration shell. But before proceeding to these topics, we complete our discussion of the nitrate ion's solvation structure.

### 3.2.4 1D Orientational structure distribution

Here we turn our attention to the influence of nitrate ion the orientation of the water molecules in its neighborhood. In the same way as was done for the halides in section 2.5.4, we have calculated the  $\widehat{O_{NO_3^-}OH}$  angle for water molecules in the first several hydration shells of nitrate (we have presented all the details of this type of study and, we have represented the angle in the halides section 2.5.4, figure 2.7). We have defined the nitrate solvation shell via the radial distribution function of  $O_{NO_3^-}$ . We summarize the shell boundaries in Table 3.4, and use this definition throughout this work. In figure 3.8, we report the distributions of  $\widehat{O_{NO_3^-}OH}$  depending on the shell in which the water molecule is located.

Before discussing these one dimensional results, we note that in our definition we do not take into account all water molecules. Indeed to determine in which shell the water is located, we simply calculate the distance from  $O_{wat}$  to the closest  $O_{NO_3^-}$  and assign the water molecule according to that value. With this prescrip-

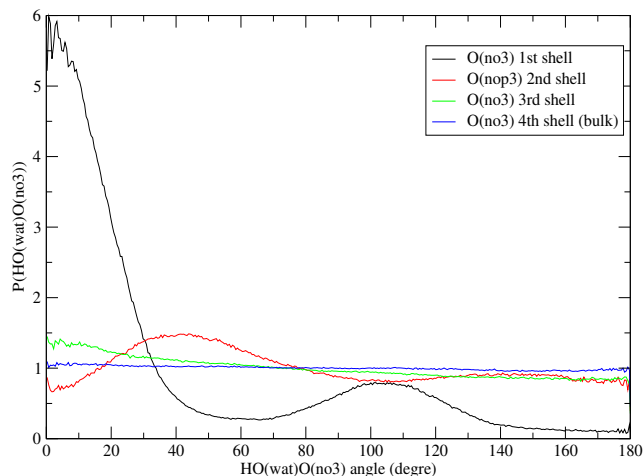


FIG. 3.8 – 1D distribution of the  $\widehat{HO_{wat}O_{NO_3^-}}$  angle of water molecules for different shells.

tion we do not count the contribution of this water molecule to the other  $O_{NO_3^-}$  shells.

In figure 3.8, we notice for the first shell a large peak at zero angle, which is characteristic of water molecules H-bonded to nitrate. The much weaker second peak ( $\widehat{XOH} \approx 105^\circ$ ) corresponds to hydrogen atoms of these water molecules pointing away from the solute. Just as was for halides in section 2.5.4, the second shell exhibits some orientational structure. In fact, some water molecules of the second shell make hydrogen bonds to water molecules within the first solvation shell. The peak around  $40^\circ$  arises from these H-bonds. Finally, the third and forth shells do not display any significant orientational correlation.

### 3.2.5 2D distribution : $\widehat{O_{NO_3^-}OH}$ angle and $O_{NO_3^-}O$ distance

We next obtain a more detailed two dimensional distribution, in a fashion similar to that for the halides in section 2.5.5 : figure 3.9 shows the 2D distribution in the  $\widehat{HO_{wat}O_{NO_3^-}}$  angle and the  $O_{NO_3^-}O_{wat}$  distance. In order to build this distribution (as for the 1D figure 3.8), for each water molecule we first determined the closest nitrate oxygen, and the recorded the distance and the angle with respect

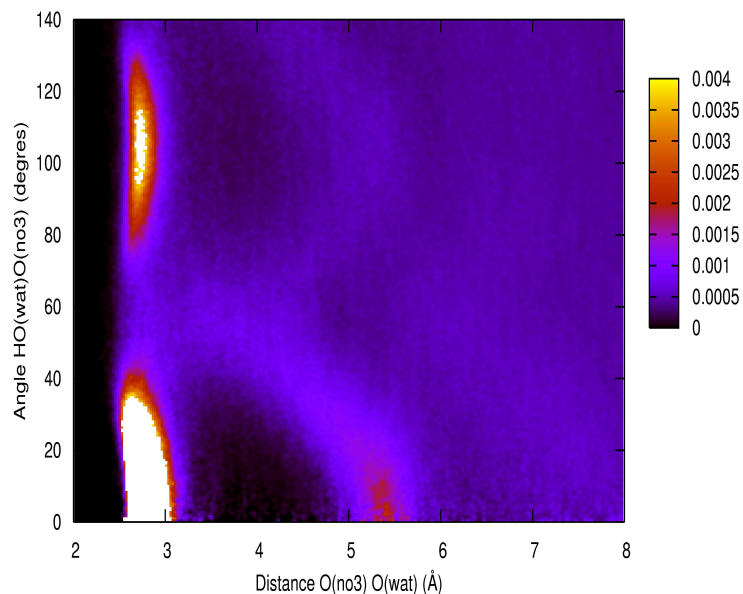


FIG. 3.9 – 2D distribution of the  $\widehat{HO_{wat}O_{NO_3^-}}$  angle of water in the vicinity of nitrate.

to that oxygen. In this way, the probability surface will not be "polluted" by the other  $O_{NO_3^-}$  sites.

As expected from our discussion of figure 3.8, the figure 3.9 surface presents two peaks corresponding to the OH bonds of water molecules in the first shell. The first peak is broad, a characteristic of a weak H-bond between  $O_{NO_3^-}$  and water. The first peak is intense compared to the second shell peak, due to the latter shell's reduced orientational correlation and the greater dispersion arising from the participation of more water molecules.

While it is not a simple matter to compare the nitrate hydration to that of the halides, we can occasionally make useful comparisons. For example, similarly to the iodide case (figure 2.12 in section 2.5.5), the distribution in figure 3.9 does not show a clear gap between the first and the second hydration shells. Some water molecules with second shell properties (water molecules only H-bonded to other water molecules) are close to being in, or even belong the first shell; this is a clear contrast to the fluoride case (figure 2.11 in section 2.5.5). This is feature probably characteristic of structure breaker anions : the different solvation shells are less well separated, they are less "structured".

### 3.2.6 Tetrahedral parameter of water molecules

Here we examine the "quality" of local H-bond network, via calculation of the radial and angular tetrahedral parameters [33, 34], previously defined in the halides chapter (eqs. 3.2,3.1) and repeated here for convenience.

In figures 3.10 and 3.11, the radial tetrahedral coefficient [33] is

$$C_r = \frac{1}{Nwat} \sum_i \frac{1}{3} \sum_j^4 \frac{(r_{i,j} - r_{i,avg})^2}{4r_{i,avg}^2} \quad (3.1)$$

with  $Nwat$  the number of waters within the considered solvation shell,  $r_{i,j}$  the distance between the molecule  $i$  and its nearest neighbour  $j$ , and  $r_{i,avg} = (r_{i,1} + r_{i,3} + r_{i,2} + r_{i,4})/4$  the average distance between the molecule  $i$  with its nearest neighbours.

The angular coefficient [33] is

$$C_\theta = \frac{1}{Nwat} \sum_i \frac{3}{32} \sum_j^4 \sum_{k \neq j1}^4 (\cos \phi_{i,j,k} + 1/3)^2 \quad (3.2)$$

with  $Nwat$  the number of water within the considered solvation shell, and  $\phi_{i,j,k}$  the angle made by the two nearest neighbours  $j$  and  $k$  with  $i$  ( $\widehat{jik}$ ).

According to the results for these tetrahedral coefficients in figures 3.10 and 3.11, the environment of a water molecule in the vicinity of the nitrate anion is distorted. The distributions  $C_r$  and  $C_\theta$  of the first shell are wider and centered at higher values compared to the other shells, especially for the fourth shell, which we can regard as the bulk. These results indicate that the water H-bond network close to the anion is less stable than in bulk. While the second and third shells are wider than the bulk, they are less so than the first shell, and in addition, exhibit no important displacements of the tetrahedral parameters.

### 3.2.7 2D distributions : water pairs

In this section, we continue the theme of the distortion of the water structure by the nitrate ion, now examining the water pairs distribution in order to get an idea of the proportion of water molecules distorted in their spatial arrangement. For this purpose, we have used the same water pairs distribution definition as for the halides (figure 2.21 in section 2.5.8, [35]). We take the pair extraction parameters

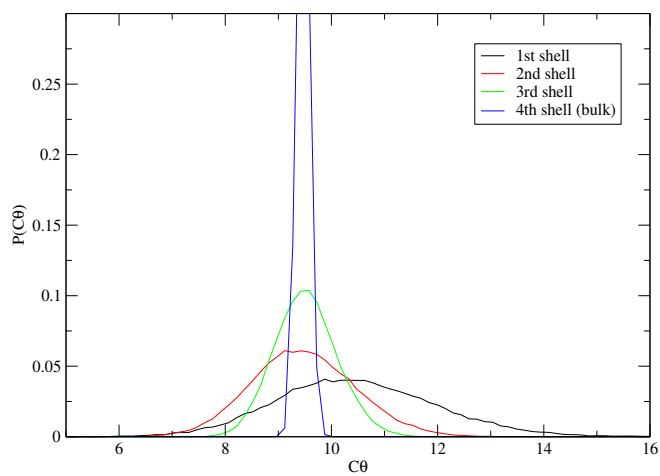


FIG. 3.10 – Angular tetrahedral parameter of water for different shells of nitrate.

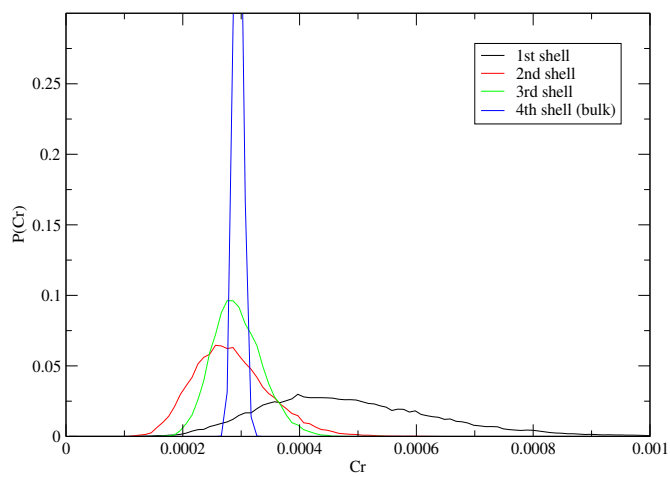


FIG. 3.11 – Radial tetrahedral parameter of water for different shells of nitrate.

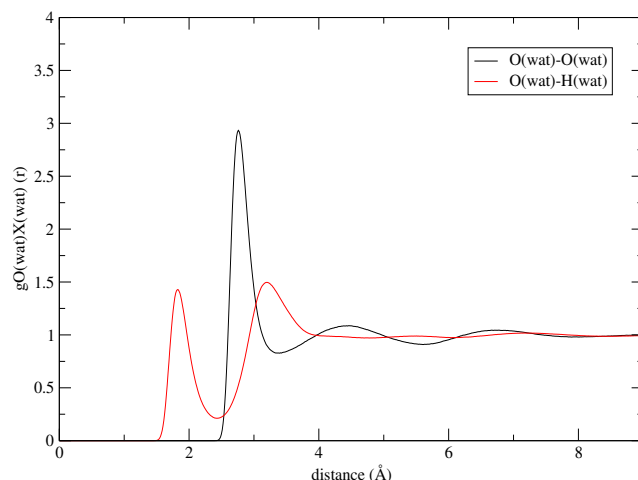


FIG. 3.12 – Radial distribution functions of TIP4P water molecules.

the same as for the halides because the radial distribution functions of the TIP4P water model (figure 3.12) and the Amoebea water model (figure 2.6) are similar. We have extracted the water pairs distributions for water molecules in the first, second and third nitrate hydration shells, and in the bulk as well.

As we mentioned in the analogous halide section 2.5.8 the first peak in the water pairs distribution figure 3.13 corresponds to the contribution from ice-like H-bonded water pairs while the other one is the sum of contributions coming from pairs with water within the second peak and from distorted water pairs [35].

In figure 3.13, we notice that for the distribution exhibits a small component at large angles ( $\widehat{HO_{don.}O_{acc.}} > 40^\circ$ ) for small  $O_{don.}O_{acc.}$  distances ( $< 3.0 \text{ \AA}$ ). This contribution, which exists in the second and third shells and in the bulk as well, is not present in the halides' case (figures 2.22 and 2.23 in section 2.5.8). Moreover this large angle component makes a significant contribution to the amount of distorted water pairs. Thus, the reference ratio (for the bulk) of ice-like/distorted water water pairs will be lower than the one we have extracted from the halides' simulations ( $\sim 18.0 \%$  for the bulk, section 2.5.8). We can interpret this a consequence of the force field we use for these simulations. The water molecules are rigid in our present simulation (TIP4P model), and their internal geometry can-

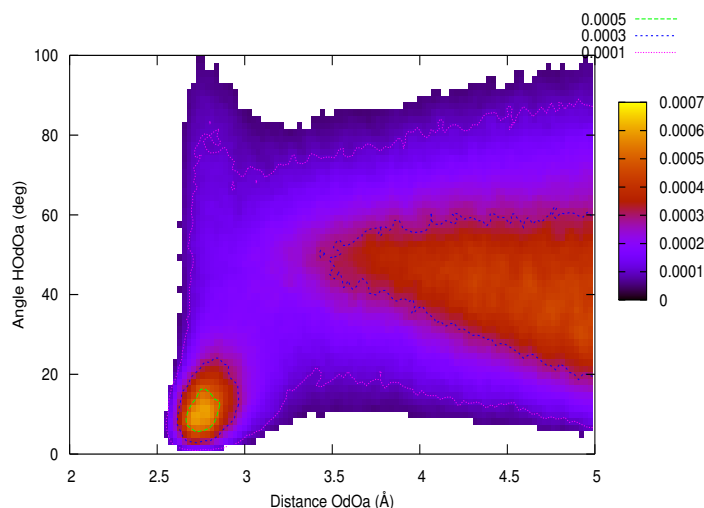


FIG. 3.13 – 2D distribution water pair containing at least a water molecule within the first shell of Nitrate.

not adapt to small changes of their local environment. Thus, even if the average structure is not perturbed, this explains the presence of large angles between water pairs at short distance. We have used bulk water distribution as a reference for subsequent interpretations.

In order to obtain a ratio of ice-like to distorted water pairs in the nitrate neighborhood, we have integrated the distribution in figure 3.13 from  $(0; 0)$  to  $(3.1 \text{ Å}; 38^\circ)$ , which corresponds approximately to the saddle point between ice-like and distorted pairs. As we expected and because of the different force field we use (TIP4P for nitrate against Amoeba model for halides), the ice-like/distorted ratios are lower than the one we get for the halides.

We have summarized the percentage in table 3.5 (total equal to 100%). (Because of the different force field effect discussed above, the ice-like/distorted ratios are lower than the ones obtained for the halides in section 2.5.8.) Table 3.5 shows that the ice-like/distorted water pairs ratio does not vary significantly between the second shell and the bulk, but does change noticeably between the first and the second shells. The first shell contains fewer ice-like water pairs ( $\approx 11\%$ , 2.0 water molecules) than do the second, the third shells and the bulk ( $\approx 13\%$ , 2.3

	Ice-like (%)			
	1st shell	2nd shell	3rd shell	rest (bulk)
$NO_3^-$	$11.3 \pm 0.5$	$13.2 \pm 0.5$	$13.1 \pm 0.5$	$13.1 \pm 0.5$

	Ice-like (mol. numb. $\pm 0.1$ )			
	1st shell	2nd shell	3rd shell	rest (bulk)
$NO_3^-$	2.0	2.3	2.3	2.3

TAB. 3.5 – Contribution of distorted and ice-like pairs in different nitrate solvation shells.

water molecules).

These results indicate that the second shell does not significantly 'feel' the influence of the solute's presence. This weak influence can be understood in terms of the small charge on nitrate oxygens ( $q_{NO_3^-} \sim -0.44e$ ) and the large size of the first shell defined by all  $O_{NO_3^-}$  atoms - the sum of three spheres centered on each oxygen site has a radius of  $3.3 \text{ \AA}$ . The little drop of ice-like water proportion comes from the water H-bonded to  $O_{NO_3^-}$  which occupies a H-bond acceptor site. However it is not easy to find a common behavior between nitrate and iodide water pairs structure.

As a conclusion, we can say that the main interaction between nitrate and the solvent is driven through the three oxygen sites ; the nitrogen is embedded within the nitrate and has a direct influence on only a few water molecules. Moreover, each nitrate oxygen has a noticeable influence on the H-bond network of water molecules in the first solvation shell, so much as they break to a small degree the tetrahedral H-bond network in order to create H-bonds to nitrate. The solute's influence on the water structure is also weak in the second and further shells, an effect understandable in terms of the low negative charge on the nitrate oxygen sites.



### 3.3 Dynamical properties

The preceding structural analysis leads to only rather general and averaged conclusions on the static structural influence of the nitrate ion on water. In order to clarify the solvation mechanism of the nitrate, we need to study the dynamics of water molecules next to the anion. In the following sections, we will examine several different aspects of these dynamics. First, in section 3.3.1, we calculate the lifetime of the hydrogen bond between the  $O_{NO_3^-}$  atoms and the hydrogen atoms on the neighboring water molecules. This gives an idea of the stability of such hydrogen bonds. Next, in section 3.3.2 we evaluate the classical residence time of water molecules around the oxygen atom of the nitrate ion; we then employ in section 3.3.3 the Stable States Picture already used in section 2.6.3 for the halides to obtain a clearer idea of the solvation mechanism of the anion. Finally, we will present in section 3.3.4 our results for the reorientation times of the water molecules surrounding the nitrate ion. These results will be used a jump analysis of the reorientation in the following section 3.4.

#### 3.3.1 Hydrogen bond lifetime

In a fashion similar to what was done for the halides (section 2.6.2), we extract the lifetime of the hydrogen bond between the atom  $O_{NO_3^-}$  of the nitrate ion and hydrogen atoms of water, using the time correlation function described in eq. 3.3 [38, 39, 40],

$$f(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i(0)\theta_i(t) \quad (3.3)$$

and we compare it to the same quantity calculated for the hydrogen bond between two water molecules.

Here  $\theta_i$  is the Heaviside function associated with the water OH bond  $i$  which is equal to 1 if the water molecule is H-bonded to a  $O_{NO_3^-}$  through this OH bond and equals 0 otherwise.  $N$  is the number of OH H-bonds in the specific unit. We have defined the water-water and the water-nitrate H-bonds via geometric criteria based on the site-site radial distribution functions (Tab. 3.6).

We examine three different definitions of the lifetime, as defined in section 2.6.2. The continuous and the intermittent lifetimes are based on the observation

H-bond	$O_{NO_3^-}$ -Wat		Wat-Wat	
Parameters	$\tau_{cont}, \tau_{inter}$	$\tau_{exch}$	$\tau_{cont}, \tau_{inter}$	$\tau_{exch}$
X-O distance	3.25	3.0	3.4	3.1
X-H distance	2.3	2.1	2.45	2.0
$\widehat{XOH}$ angle	30.0	20.0	30.0	20.0

TAB. 3.6 – Geometrical characteristics for the calculation of the three different Hydrogen bond lifetimes, the restrictive ( $\tau_{exch}$ ), the continuous ( $\tau_{cont}$ ) and the intermittent ( $\tau_{inter}$ ) definitions.

of the initial H-bond [38, 39, 40]. In the case of the continuous lifetime, in the same way as in section 2.6.2, the Heaviside function in eq. 3.3 is taken to be 0 as soon as the H-bond is broken (i.e., an absorbing condition when the initial H-bond is broken). For the determination of the intermittent lifetime, the Heaviside function in eq. 3.3 is equal to 1 when the initial H-bond exists at any time  $t$ , and is equal to 0 otherwise [38, 39, 40].

In contrast to the two lifetimes just discussed, which focus explicitly only on the initial H-bond, the exchange lifetime [17] takes into account both the loss of the initial H-bond and the formation of a final (and different) H-bond. In order to determine this lifetime, the time-dependent Heaviside function in eq. 3.3 is taken as 0 when a H-bond with a new partner is created (i.e. an absorbing condition when the new H-bond is created) [17].

In Figure 3.14 we display the time correlation function related to the continuous lifetime for the two H-bonding cases ; the other two H-bond lifetime correlation functions are not shown, although the associated lifetimes are discussed below.

We have calculated each of these correlation functions by treating each  $O_{NO_3^-}$  atom as if it were an independent solute. In this way we are taking into account rearrangements of water molecules within the global nitrate ion first hydration shell ( $NO_{wat}$  shell), i.e. when a water molecule is changing its initial H-bond acceptor  $O_{NO_3^-}^i$  to another  $O_{NO_3^-}^j$ , we are counting it as a breaking of the initial H-bond, even if it stays in the  $NO_{wat}$  first shell. This analysis provides the picture of the real H-bond lifetime between  $O_{NO_3^-}$  and water molecules.

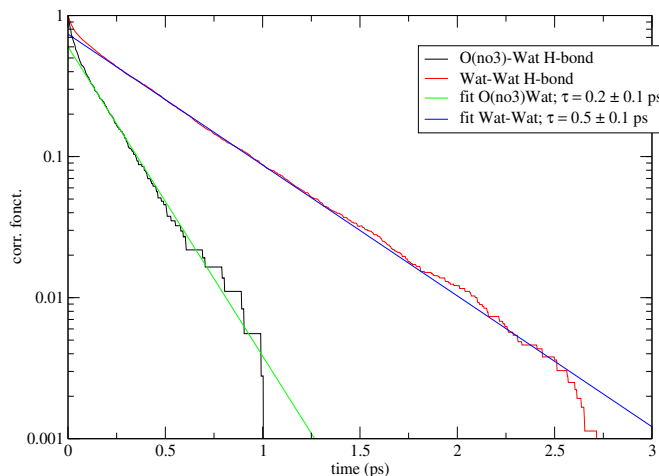


FIG. 3.14 – Hydrogen bond time correlation functions (continuous definition).

The three lifetimes extracted from longer time exponential fits for the time correlation functions are reported in Table 3.7. We first note parenthetically that the water-water continuous lifetime in this simulation (with the rigid point charge TIP4P model) is similar to the one that we evaluated with the flexible polarizable Amoeba force field for water-water (section 2.6.2). The intermittent and exchange H-bond lifetimes for these models agree less well. For example, the TIP4P water molecules exchange H-bonds more often than Amoeba water molecules. In the following, we focus the discussion on comparing the TIP4P lifetimes for the ion-

H-bond time	$O_{\text{NO}_3}$ -Wat here	Wat-Wat here	Wat-Wat Amoeba
$\tau_{\text{cont}}$	$0.2 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.2$
$\tau_{\text{inter}}$	$4.5 \pm 0.8$	$5.5 \pm 0.5$	$3.4 \pm 0.2$
$\tau_{\text{exch}}$	$2.0 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$	$3.1 \pm 0.2$

TAB. 3.7 – The H-bond lifetimes in ps for nitrate ion and water for the TIP4P potential and the Amoeba force field. The uncertainty in the intermittent times is large, due the difficulty in fitting the time decay of the correlation function.

water and water-water cases.

Table 3.7 shows that while for the first H-bond breaking events  $\tau_{cont}^{O_{NO_3^-}-Wat} < \tau_{cont}^{Wat-Wat}$  to a noticeable degree, the two more physically relevant lifetime measures differ at most just slightly  $\tau_{exch}^{O_{NO_3^-}-Wat} \approx \tau_{exch}^{Wat-Wat}$ , and  $\tau_{inter}^{O_{NO_3^-}-Wat} \leq \tau_{inter}^{Wat-Wat}$ . The general observation from these H-bond lifetimes is that, compared to the water-water H-bond, the hydrogen bond between the nitrate solute and a solvent water molecule is at most slightly shorter-lived than a water-water H-bond. From this perspective then, the nitrate-water H-bond is slightly less stable - slightly more labile - than the water-water H-bond.

The H-bond stability is one significant measure of the lability of the waters in the nitrate ion's hydration shell. However, other measures can shed light on the dynamics of the hydration shell. The residence time is one of these, to be presented in the next section.

### 3.3.2 Water residence time in the nitrate hydration shell

Here we calculate the residence time of water H-bonded to the nitrate anion and to a water molecule. In a fashion similar to that employed for the halides' hydration shells (section 2.6.3) [36], we use the  $O_{NO_3^-}$  hydration shell definitions from Table 3.4 based on the rdfs reported in Fig. 3.7.

Residence times are calculated with respect to these  $O_{NO_3^-}$  shells, based on the already mentioned observation (section 3.2.3) that the interaction between the nitrate ion and the solute waters mainly involves the nitrate oxygen atoms. In order to determine to which shell the water molecule belongs, we select the water oxygen coordinate to locate the water molecule. We then calculate the time correlation functions

$$f(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i(0)\theta_i(t) \quad (3.4)$$

for three excursion times :  $t^* = 0, 2.0$  ps and  $\infty$  [36]. In eq. 3.4 the Heaviside function  $\theta$  has the following behavior :  $\theta_i(t) = 1$  if the considered water molecule belongs to the first hydration shell and  $\theta_i(t) = 0$  if it does not. We recall from section 2.6.3 that  $t^*=2.0$  ps is the standard choice for a residence time calculation [36]. The correlation functions for the three excursion times are shown both for water in the hydration shell of the nitrate and for water in the hydration shell of a

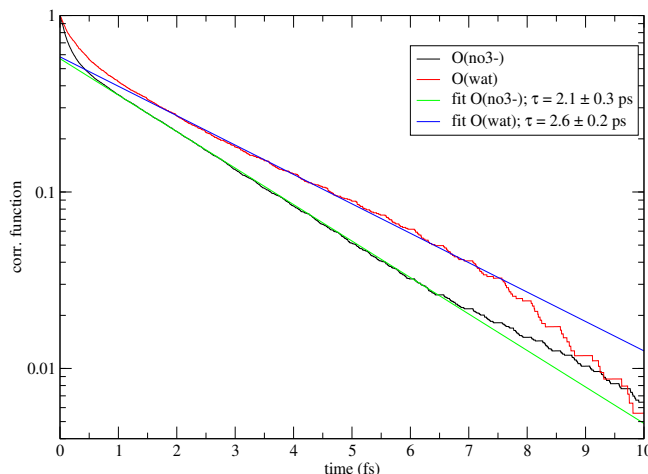


FIG. 3.15 – Time correlation functions and related residence times ( $t^* = 0$  ps).

bulk water in Figs 3.15-3.17. Table 3.8 collects all the calculated residence times extracted from the longer time exponential fits for those functions.

For all three excursion times, including that for the standard  $t^*=2.0$ ps choice, the water residence time calculated for the nitrate case is shorter than the one calculated for the water case. This confirms, in a more clear fashion, what was suggested by the calculations of the hydrogen bond lifetimes in section 3.3.1. The water molecules in the solvation shell of nitrate are more labile than in the bulk, consistent with the behavior of a structure breaker anions, similar to what we found for the iodide ion in section 2.6.2. We now compare this conclusion with experimental results.

As we already mentioned in section 2.6.1, the structure maker/breaker of an ion character is conventionally determined via NMR experiments [19][20]. In the case of the nitrate ion, the negative of the  $B'$  coefficient ( $B'_{NO_3^-} = -0.05$ ) extracted from NMR measurements [20] in the equation

$$\frac{\tau_2^{NO_3^-}}{\tau_2^{bulk}} = 1 + B'_{NO_3^-} \frac{55.5}{n^{NO_3^-}} \quad (3.5)$$

reveals its mild structure breaker character. In eq. 3.5,  $\tau_2^{NO_3^-}$  is the reorientation time of water molecules in the first shell of nitrate,  $\tau_2^{bulk}$  the reorientation time of

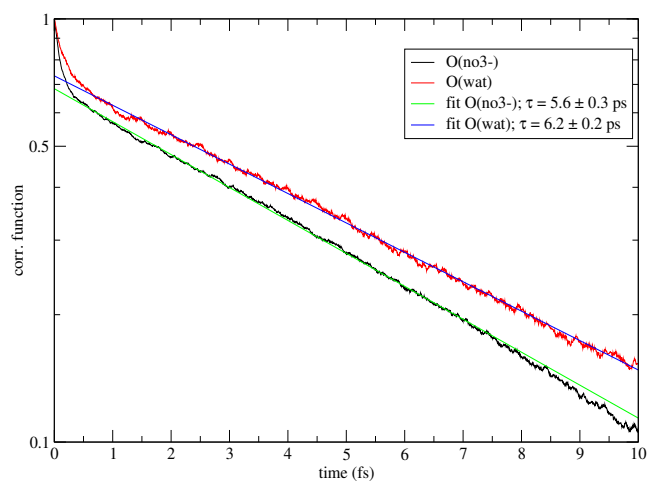


FIG. 3.16 – Time correlation functions and related residence times ( $t^* = 2.0$  ps).

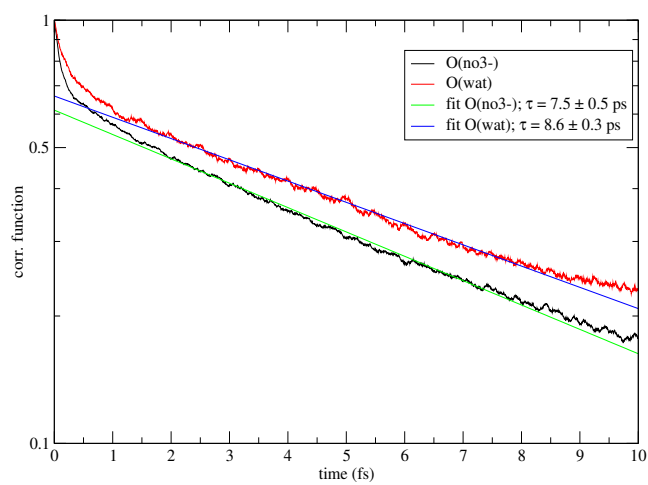


FIG. 3.17 – Time correlation functions and related residence times ( $t^* = \infty$ ).

Excursion time	$\tau_{O_{NO_3}}$	$\tau_{Wat}$
$t^*=0$ ps	$2.1 \pm 0.3$ (0.15)	$2.6 \pm 0.2$ (1.07)
$t^*=2.0$ ps	$5.6 \pm 0.3$	$6.2 \pm 0.2$
$t^*=\infty$	$7.5 \pm 0.3$	$8.6 \pm 0.2$

TAB. 3.8 – Residence times corresponding to different excursion times. In parenthesis we report the residence times extracted from the QM/MM calculation of ref. [72].

water molecules in the bulk and  $n^{NO_3^-}$  the nitrate ion hydration number. Therefore, water molecules in the first hydration shell of the nitrate ion have a smaller reorientation time than water molecules in the bulk. This is consistent with the larger mobility of water molecules in the hydration shell expressed by the residence times of Table 3.8 implying a weak structure breaking character for the ion.

Turning to further details of the results, we first note that the two residence times  $\tau_{t^*=0.0}^{NO_3^-}$  and  $\tau_{t^*=2.0}^{NO_3^-}$  are sufficiently different (2.0 ps and 5.6 ps) to imply that, when a water molecule leaves the hydration shell of  $NO_3^-$ , it often re-enters the shell within the next 2.0 ps. In the same fashion, in pure water,  $\tau_{t^*=0.0}^{wat}$  and  $\tau_{t^*=2.0}^{wat}$  have very different values (2.6 and 6.2 ps), indicating considerable re-entrance to the hydration shell of a water molecule.

Second, we consider the QM/MM residence time results of ref [72] in Table 3.8 in comparison with our results also given there. For bulk water, the ref [72] zero excursion time result is 1.07 ps, to be compared to 2.6 ps in our system, which itself in turn is very close to the value 2.5 ps we extracted using the polarizable Amoeba force field in section 2.6.3. This suggests that the ref [72] time is somewhat too short. A much more significant discrepancy is that for the ref [72] result 0.15 ps for the  $t^*=0$  ps water residence time in the nitrate hydration shell, compared to our result 2.1 ps, which is more than an order of magnitude longer. As we have mentioned in section 3.2.3, our force field overestimates the nitrate-water attraction, so that our result is indeed likely to be too high. However, a value so low as 0.15 ps seems to us to be noticeably too low; for example, the corresponding  $t^*=0$  ps water residence time in the hydration shell of iodide ion — which should not be so different from nitrate — is approximately 2-3 ps, depending on the force

field employed (section 2.6.3, Table 2.6.3).

In order to extend and further assess the results of this section, we will present the calculation of residence times based on the more reliable Stable States Picture in the next section.

### 3.3.3 Residence time : Stable States Picture

As already mentioned in the halides section 2.6.3, the classical definition of residence time is not always accurate enough to provide a good description of the mechanism involved in the exchange of water molecules between the first and the second solvation shell. The recrossing issue is known to be an important for the residence time, and it is just this issue which led to the introduction of the standard choice of a  $t^* = 2.0$  ps excursion time, a choice very widely used (including in section 3.3.2). (While the other excursion time choices  $t^* = 0ps$  or  $t^* = \infty$  are conceptually relevant definitions, they do not allow an accurate description of recrossing events.) However, the 2.0 ps excursion value was originally chosen for the water shell of a water molecule 'solute' [36], and that value cannot be expected to be relevant for the water solvation dynamics in the hydration shells of different solutes.

This situation motivates the use of the more fundamental Stable States Picture (SSP) to calculate the residence time [18, 17]. According to this model, each solvation shell is associated with a real chemical state. In this context, the residence time corresponds to the characteristic time of the 'chemical reaction' for exchange of a water molecule between these two states. Thus, a water in the hydration shell of the nitrate (or a water) is a reactant state and that water in the hydration shell of another water is the product state. In this section, we will extract SSP residence times for water in the hydration shell of  $O_{NO_3^-}$ , and in the first shell of another water.

We determine each stable state from considerations of the Potential Mean Force (PMF) extracted from  $O_{NO_3^-}$ -water rdfs in figure 3.18 and from the water-water rdfs in figure 3.19, in analogy to the halide solute case in section 2.6.3 [17].

The determination of the stable reactant and state product state boundaries must maximize the probability that e.g. a trajectory coming from the reactant reaching the product will remain there a significant time before returning to the



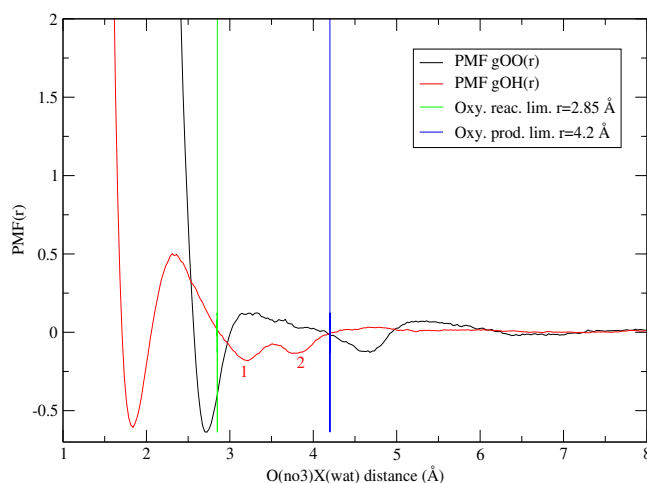


FIG. 3.18 – Potential of Mean Force extracted from the radial distribution function of oxygen nitrate - water molecules (in kcal/mol).

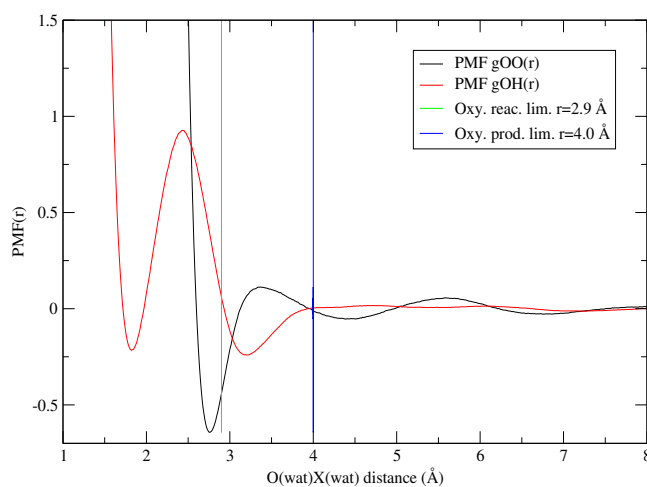


FIG. 3.19 – Potential of Mean Force extracted from the radial distribution function of water-water molecules in the bulk (in kcal/mol).

reactant region. A similar consideration applies to a trajectory coming from the product and ending in the reactant. Definition of reactant and product by simple division at the reaction barrier top is inappropriate for this purpose, since relatively short time scale recrossing of that barrier will occur. Where there is a barrier height (in each direction) large compared to the thermal energy  $kT \approx 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  - which is the natural reference scale for recrossing events - the definition of the stable reactant and product in regions at least  $kT$  in free energy below the barrier top will prevent short time recrossing events. A complete discussion is given in Ref. [18].

Unfortunately, the PMF calculated from  $g_{O_{NO_3^-}O_{wat}}$  (Fig. 3.18) does not exhibit a high barrier between possible reactants and products, and some care is required in defining the stable reactant and product states. In addition to the method employed in Ref. [18], where each state definition is based on a single criterion based on the position of  $O_{wat}$ , we also use a two-part criterion definition for each state : one condition on the position of  $O_{wat}$ , and one on the position of  $H_{wat}$  (Fig. 3.18). Thus we have performed two calculations, in which we used two different definitions based on criteria of 1 or 2 water atoms positions :

1. a single criterion, based on the  $O_{NO_3^-}O_{wat}$  distance
2. a two-criteria definition, based on both the  $O_{NO_3^-}O_{wat}$  and the  $O_{NO_3^-}H_{wat}$  distances.

To help understand the implementation of the additional criterion, the nitrate ion second shell for water hydrogen atoms is represented in the PMF by two wells (wells 1 and 2 in Fig. 3.18 on the PMF extracted from  $g_{O_{NO_3^-}H_{wat}}$ ). The well 1 in Figure 3.18 corresponds to hydrogen atoms of water molecules in the first shell H-bonded to  $O_{NO_3^-}$  via the other OH bond. The well 2 corresponds to hydrogen atoms of water molecules in the first shell pointing away from  $O_{NO_3^-}$  and to hydrogen atoms of water molecules within the second shell. Thus, water molecules in the product state (2nd shell) will have the hydrogen atoms sitting in a region of the PMF further away from well 1 ( $O_{NO_3^-}H_{wat} > 3.5 \text{ \AA}$ ) and we use that criterion on  $O_{NO_3^-}H_{wat}$  distance to define the product state.

In order to be able to make a correct comparison with the nitrate ion first shell State States Picture residence times, we also performed two calculations for the water-water SSP residence time using criteria 1 and 2 analogous to those just

Criterion Number	Nitrate		Water	
	Reactant	Product	Reactant	Product
1 crit. $O_{NO_3^-}O_{wat}$ ( $\text{\AA}$ )	2.85	4.2	2.9	4.0
2 crit. $O_{NO_3^-}O_{wat}$ ( $\text{\AA}$ )	2.85	4.2	2.9	4.0
$O_{NO_3^-}H_{wat}$ ( $\text{\AA}$ )	2.0	3.5	2.1	2.9

TAB. 3.9 – Stable states definitions according to the criteria 1 or 2 defined in text.

H-bond parameter	( $O_{NO_3}$ )	( $Wat$ )
$\tau_{stable}$ (ps)	$2.3 \pm 0.3$ (2.8)	$5.9 \pm 0.2$ (5.9)

TAB. 3.10 – The Stable States Picture residence time based on one criterion (e.g.  $O_{NO_3^-}$ ) (the two-criteria residence time is reported in parenthesis). See Table 3.9

described for the nitrate case. We have extracted the water-water stable states via the PMF extracted from the water-water rdfs (Fig.3.19). For the water-water case, we simply adopt the stable state definitions according to the SSP calculation in the halide section 2.6.3 and to previous studies [17].

Accordingly, we have defined the chemical reactant and product states for nitrate ion and water molecule as reported in Table 3.9 (compare also Figs. 3.18 and 3.19), and we have calculated the time correlation functions

$$f(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \theta_i(0)\theta_i(t) \quad (3.6)$$

and the related residence time by fitting them to exponentials. In eq. 3.6, the Heaviside function  $\theta$  has the following behavior :  $\theta_i(t) = 1$  if the considered water molecule belongs to the reactant and  $\theta_i(t) = 0$  if it is the product. Correlation functions based on the single  $O_{NO_3^-}O_{wat}$  distance criteria are plotted in Fig. 3.20. The two-criteria functions are not shown, but the Stable States Picture residence time results for both sets are given in Table 3.10.

Before proceeding, we remark that, in order to test the validity of the state definitions, we carried out the same calculations just described, but now making

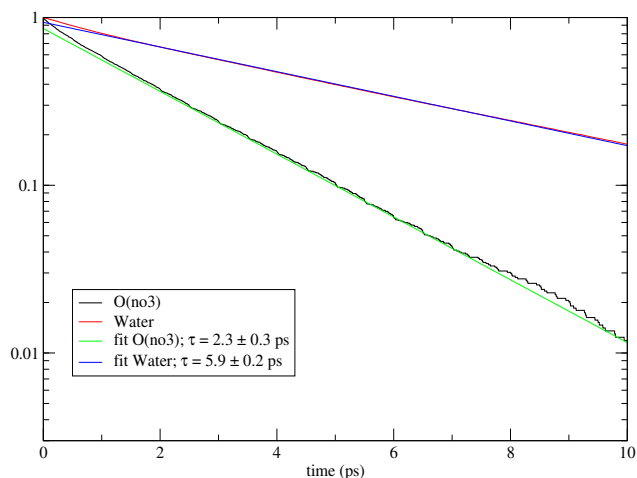


FIG. 3.20 – Single criterion Stable States Picture residence times extracted from time correlation functions.

small changes in the states' boundaries ( $0.1 \text{ \AA}$  variation). The residence time results obtained were within the error bars, so that we could conclude that the states were reasonably defined for the SSP residence time calculations.

The first important point to be deduced from Table 3.10 is that the use of the 1 or 2 criteria definitions does not produce significant changes in the water-water SSP residence time. Moreover, the Stable States Picture residence time ( $\tau \approx 5.9 \text{ ps}$ ) closely matches the classical -  $t^*=2.0 \text{ ps}$  - residence time ( $\tau \approx 6.2 \text{ ps}$ ; see Table 3.8) for the TIP4P water model. Since as noted above the  $2.0 \text{ ps}$  excursion time was designed for the calculation of the water-water residence time, the agreement with our results supports the accuracy of the SSP residence time.

Next, Table 3.10 indicates that the residence time around the nitrate anion lengthens from  $2.3 \text{ ps}$  with the single criterion to  $2.8 \text{ ps}$  for two criteria. The single criterion on the  $O_{wat}$  position is evidently not restrictive enough, since it would count water molecules which do not belong to the second shell as if they were in that shell. We will therefore consider  $\tau_{stable} = 2.8 \text{ ps}$  as the relevant residence time for further interpretations.

We now summarize and discuss the SSP residence time results, which can also

serve as a conclusion for the residence time studies of sections 3.3.2 and 3.3.3.

First, according to our results, the SSP residence time in the first shell of a water molecule is twice as long as the one in the first shell of the nitrate ion. This confirms the greater lability of the nitrate solvation shell and the structure breaking character of the nitrate ion (although this is probably overemphasized compared to reality due to the overestimate of the ion-water attractions).

Second, if we compare the SSP residence time for the nitrate ion ( $\tau_{res}^{SSP} = 2.8$  ps) to the standard 2 ps excursion time result (5.6 ps) in Table 3.3.2, the SSP is considerably shorter (by a factor of two), a phenomenon already observed for the chloride ion in Ref. [17], and illustrating the superiority of the SSP approach compared to the standard one in lower barrier problems.

Finally, if we compare the SSP residence time for the nitrate ion ( $\tau_{res}^{SSP} = 2.8$  ps) to the SSP result exchange lifetime of the nitrate-water H-bond extracted in Table 3.7 section 3.3.1 ( $\tau_{exch} = 2.0$  ps), we observe that they are similar ( $\tau_{res}^{SSP}$  is somewhat longer). The corresponding comparison for a bulk water ( $\tau_{res}^{SSP} = 5.9$  ps vs  $\tau_{exch} = 1.9$  ps) shows a large difference. This can be analyzed to gain further insight on microscopic aspects of the process.

The mechanism takes place in the following fashion : a water molecule initially within the hydration shell of a solute (or of another water) is H-bonded to that solute, it then creates a new H-bond with another acceptor (here we stop counting  $\tau_{exch}$ ) and only then proceeds to leave the hydration shell of the former partner (when this process is completed we stop counting  $\tau_{res}^{SSP}$ ). Thus, the mechanism to create another H-bond is faster than the shell exchange. Moreover, the water molecule can break the new formed H-bond, recreate the initial one, never quitting the initial hydration shell. A large difference between  $\tau_{exch}$  and  $\tau_{res}^{SSP}$  is indicative of the significance of the recrossing events like the one described above.

Thus, when a water molecule initially H-bonded to a  $O_{NO_3^-}$  forms a new hydrogen bond with a  $O_{wat}$ , it is likely to have left the solvation shell of the nitrate ion. In the bulk, when a water molecule initially H-bonded to a  $O_{wat}^i$  forms a H-bond with another  $O_{wat}^j$ , it remains in the first shell of  $O_{wat}^i$  for a certain time before ending in the second hydration shell. As we already mention this suggests the existence of recrossing events in the exchange of H-bond partner for this case. A measure of the differing recrossings for the nitrate and bulk water cases is to consider the ratio of the  $t^* = 0$  ps excursion time residence times (Table 3.8) to

the SSP residence times (Table 3.10) ; the more significant is the recrossing, the lower this ratio will be [17]. For the nitrate case, the ratio is  $(2.1/2.8) = 0.75$ , while for the bulk water case it is indeed a noticeably smaller value,  $(2.6/5.9) = 0.44$ . A useful perspective on this differing recrossing behavior is the following. Since the H-bond between the nitrate ion and the water molecule is weak, a water molecule which is initially hydrogen-bonded to the nitrate leaves the solvation shell when it finds a new partner due to a gain in stability of the new hydrogen bond. On the contrary, for the water-water shell, the number of recrossing events for the H-bond exchange is larger : the stability of the H-bond with the old and the new partners is the same.

### 3.3.4 Reorientation time of water molecules in nitrate hydration shells

The reorientation of a water molecule influenced by the presence of the nitrate ion is a further probe of the ion-water interaction dynamics. The reorientation time of water molecules is accessible through NMR measurements [20]. As already mentioned in section 2.6.1, the spin relaxation time corresponds to the relaxation time of the time correlation function of the second order spherical harmonic of a fixed angle in the water molecule, which can be related to the second order reorientation time of a water molecule ( $\tau_2$ ) [19][20]. The first and third order reorientation times have been discussed in section 2.6.4

In this section, we present our calculations of the three orientational relaxation times for the first three spherical harmonic time correlation functions of water molecules in various hydration shells. In particular, we evaluate the reorientation times for water molecules initially positioned in the first, second and third solvation shells as well as in the bulk. While the first shell result is of most interest in connection with nitrate's influence on its environment, the further calculations provide an indication of the range of the ion's influence.

In the results shown in Fig. 3.21, the shell labelling refers to the fact that the water molecule followed in the simulation is *initially* in the designated shell. Since a water molecule can exchange between shells and this will influence the reorientation dynamics, we will need to take this into account in the discussion below.

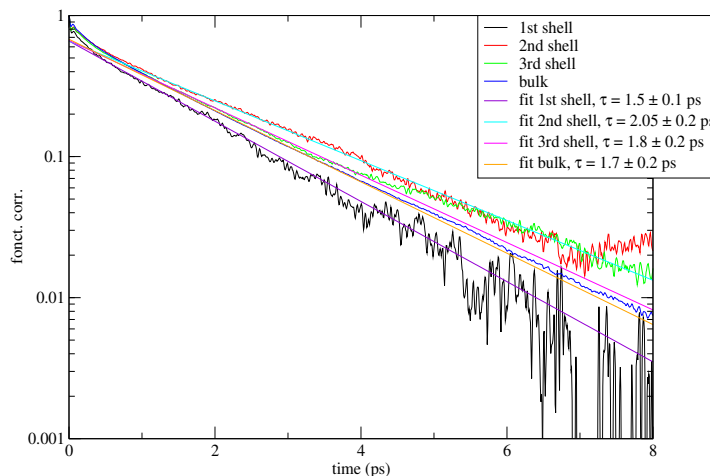


FIG. 3.21 – 2nd order correlation functions of the reorientation of water molecules initially within different hydration shells of the nitrate ion.

The rapid partial initial decay observed in figure 3.21 corresponds to the fast libration motion of water molecules. We are instead interested here in the more extensive, longer time reorientational motion of a water. This is extracted by a fit of the long time scale behavior after the initial decay, that is, after approximately 1.0 ps (this decay is longer than the libration period in order to be sure to avoid any pollution). The exchange of a water molecule between hydration shells has an influence on the upper time limit for which the fit is performed. As will be discussed in more detail in section 3.4, the mechanism of water reorientation actually involves the exchange of the water between shells. However, any further exchange of the water between shells would simply 'pollute' the time correlation function with reorientational motion not connected with that of the water which was initially in the designated shell. Thus, in order to avoid this pollution, ideally only one exchange should be allowed in the time frame of the fit, while simultaneously the fitting time interval should be long enough to extract significant results. The compromise fitting interval selected is that between 1 ps and 5 ps.

The choice of the 5 ps upper limit was made by considering the SSP residence time of water molecule in the first hydration shell of nitrate  $\tau_{res}^{SSP} \approx 2.8$  ps (Tab.

relax time (ps)	1st shell	2nd shell	3rd shell	pure water
$\tau_1$	$2.8 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.4$	$3.2 \pm 0.5$	$3.2 \pm 0.5$
$\tau_2$	$1.5 \pm 0.1$	$2.05 \pm 0.2$	$1.8 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.2$
$\tau_3$	$1.0 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.2$
$\tau_1/\tau_2$	1.9	1.7	1.8	1.9
$\tau_1/\tau_3$	2.8	2.8	2.7	2.9

TAB. 3.11 – Orientational relaxation time of water molecules initially in different shells of the nitrate ion. We have fit the decay between 1 and 5 ps.

3.10 in section 3.3.3). Therefore within 5 ps a water molecule initially positioned in this first shell will leave that shell and will stay in the new shell, because the new residence time of this water molecule, the water-water SSP residence time, is about 6 ps (Tab. 3.10 in section 3.3.3).

The reorientation times have been separately calculated for pure water - using the TIP4P model - to provide a comparison with the results for water initially in the various nitrate hydration shells. We summarize all the calculated values of the reorientation times in Table 3.11.

A first remark concerning the Table 3.11 results is that the time ratios are all far from that expected from the rotational diffusion mechanism (the rotational diffusion model values for the final two ratios in the Table are 3 and 6 respectively ; see section 2.6.4), a point relevant for the mechanism discussion in the following section 3.4. In the remainder of the present section, we focus on  $\tau_2$ , which is the reorientation time most directly accessible by experiment (see section 2.6.1).

Before beginning this  $\tau_2$  discussion, we note parenthetically that the calculated pure water  $\tau_2$  value = 1.7 ps in Table 3.11 is short compared to the polarizable Amoeba model result  $\tau_2^{Amoeba} = 3.3$  ps (Tab. 2.14 in section 2.6.4), which is a characteristic of the nonpolarizable TIP4P model [74].

We first observe that the  $\tau_2$  values in Table 3.11 indicate that the reorientation is slightly faster for water molecules in the first shell of nitrate ( $\tau_2=1.5$  ps) compared to that for the bulk reference ( $\tau_2 = 1.7$  ps). This ordering is consistent with the expected structure-breaking character of the nitrate ion [20] and the results found and discussed in the preceding sections. The fast reorientation is consistent both



with a the short residence time of water molecules in the nitrate ion first hydration shell and with the weak H-bond between  $\text{O}_{\text{NO}_3^-}$  and water molecules, features which were emphasized in sections 3.3.1-3.3.3.

Unfortunately, the Fig. 3.21 time correlation functions in nitrates' the second and third hydration shell are noisy after 5 ps probably because of the shell exchange of water molecules, and the uncertainties (0.2 ps) for the  $\tau_2$  reorientation times in Table 3.11 are therefore important for water molecules in second and third shells (0.2 ps). However, we do notice a small increase in the second shell  $\tau_2$  reorientation time compared to bulk water. If we assume that the reorientation motion is coupled to the water shell exchange (as will be discussed in section 3.4), the entry of a second-shell molecule in the nitrate's first shell (which contributes to the second shell reorientation time) would not be favored, because of the lower stability of the hydrogen bond between nitrate and water. Finally, within the uncertainties of the fits, water in the third hydration shell of nitrate has the same  $\tau_2$  reorientation time as does a bulk water molecule, so that the influence of the nitrate anion is restricted to the first shell and (perhaps) also the second one.

The mechanism of the water reorientation in the nitrate hydration layers is taken up in the next section.

## 3.4 The Jump Analysis

In this section, we perform a large amplitude jump investigation of the reorientation of a water molecule initially in the first hydration shell of the nitrate ion, for which the reorientation time was discussed in the previous section. This analysis, which is similar to that performed in the halide case in section 2.7, follows that of Laage and Hynes for water reorientation in pure water [15] and especially in the hydration shell of the chloride ion [16]. Since, as will be seen, the reorientation mechanism involves water exchange between hydration shells of the nitrate (and also hydrogen bond rearrangements), this study also has a connection to the residence time studies in section 3.3.3. We can anticipate that a jump description will successfully apply to the water reorientation in the nitrate solute case both from the facts that the reorientation time ratios in Table 3.11 of section 3.3.4 indicate that a small angular step diffusion model fails noticeably and the nitrate ion has a weak structure breaker character similar to that of the chloride ion, mentioned above.

After a short presentation in section 3.4.1 of the mechanism of the jump and the analytic model ingredients of the extended jump model (as was also done in section 2.7 for the halides), we will present in section 3.4.3 the simulation demonstration of the water-water jumps and their analysis for the TIP4P model, in order to validate our method for this water model and to provide a reference for the similar presentation in section 3.4.4 for the nitrate-water jumps. Finally, section 3.4.5 will deal with the reorientation of the nitrate ion itself. Some concluding remarks are given in section 3.4.6.

### 3.4.1 Jump mechanism and analytic extended jump model description

Here we sketch the key components of the jump mechanism expected for, and subsequently demonstrated to apply to, the reorientation of a water molecule in the first hydration shell of the nitrate ion. The corresponding discussion for the reorientation of a water in the first hydration shell of water was already presented in section 2.7 and will not be repeated here.

Figure 3.22 presents a schematic representation of the successive steps in the

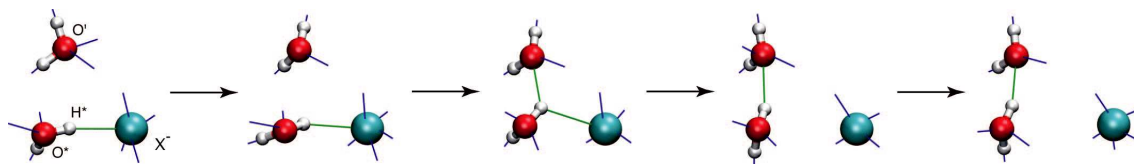


FIG. 3.22 – The jump mechanism. In the left panel, we depict the first concerted step : the entrance of new acceptor (here the water marked with a prime) in the first solvation shell of the water molecule marked with a star, and the exit of the old partner anion. In the central panel the jump occurs. Finally, in the right panel, the old partner anion has left the solvation shell and it has been replaced by the water molecule marked with a prime.

molecular jump mechanism for the reorientation of a water away from a nitrate anion, represented by  $X^-$  in the figure . The green sticks represent H-bonds within the reactive trimer, and the blue sticks are H-bonds involving molecules in the surrounding solution (not shown). H-bond network fluctuations first lead to an overcoordinated  $\text{NO}_3^-$  ion and an undercoordinated second shell water, facilitating the reorienting water's motion away from and toward its future partner, which initially lies in the second shells for both the rotating water and the anion. These translation motions are concerted. The  $\text{O}^* - \text{H}^*$  bond then switches abruptly, i.e., executes a sudden, large amplitude angular jump, from one acceptor to the other. The Transition State (TS) structure is an asymmetric bifurcated H-bond configuration with the  $\text{O}^* \text{H}^* \text{X}$  bond longer than the  $\text{O}^* \text{H}^* \text{O}$  bond, reflecting the difference in H-bond strengths. The reorientation product results from the rotating water's departure from the  $\text{NO}_3^-$  first hydration shell and its arrival in the new water partner's first shell, eventually stabilized by H-bond network relaxation. The rotating water is now in the second shell of the anion. The total water exchange mechanism around  $\text{NO}_3^-$  involves the superposition of this mechanism for a coordination water departure with the reverse of this mechanism for the arrival of a new different water. The observed  $\text{NO}_3^-$  overcoordination in the H-bond exchange process supports an associative water exchange mechanism (ref. [16] and references therein), in which the arrival of a new water molecule precedes the departure of the initial water molecule.

The entire process can be viewed as a chemical reaction involving stable chemical states (reactants and products of the reorientation process) for the rotating

water molecule. These are the first and last structures in Fig. 3.22. The reactant state (state X) corresponds to the water hydrogen-bonded to the nitrate ion and thus belonging to its first hydration shell. The product state (state W) corresponds to the rotated water now in the second hydration shell of the nitrate and hydrogen-bonded to another water molecule. The jump mechanism describes the 'reaction' leading from one state to the other.

This reaction perspective is not only key for understanding the reorientation, it is also important for connecting the jump dynamics to the time correlation function of the second Legendre polynomial, whose long time behavior gives the reorientation time  $\tau_2$  (see section 3.3.4). Thus, if we consider a water initially in the first hydration shell of the nitrate (state X), its subsequent dynamics will include not only the reorientation to the state W where it is now H-bonded to another water in the nitrate's second hydration shell and is itself in that shell, but also (for example) the reverse reaction in which the water ultimately becomes re-H-bonded to the anion (other possibilities are discussed below). Since both these features can appear in the time dependence of the correlation function, they need to be accounted for.

Accordingly, we follow the analysis of Laage and Hynes for the chloride anion case [16] and we write the reaction scheme between the X and W states as



which is intended to apply during the lifetime of the correlation function ( $\sim 10$  ps), such that the departure of the rotating water beyond the nitrate's second hydration shell can be ignored. The rate constants for the interconversion between these states are  $k_+$  and  $k_-$ , with an equilibrium constant  $K = k_+/k_-$ . These will be related to jump times below. From this kinetic equation, the probability to be in a given state is

$$p_X(t) = \frac{1}{1+K} + \left[ p_X(0) - \frac{1}{1+K} \right] \exp \left[ -k_+ \left( 1 + \frac{1}{K} \right) t \right] \quad (3.8)$$

$$p_W(t) = 1 - p_X(t) \quad (3.9)$$

### 3.4.2 Extended jump model

If the reorienting water initially H-bonded to the nitrate jumps to being H-bonded to another water, then the reorientation time for the  $n$ th Legendre polynomial is given by the Ivanov jump model [47] as

$$\tau_n^{\text{jump}} = \tau_0 / \left( 1 - \frac{1}{2n+1} \frac{\sin(n+1/2)\Delta\theta}{\sin\Delta\theta/2} \right) \quad (3.10)$$

Here  $\Delta\theta$  corresponds to the angle between the first acceptor, the donor, and the second acceptor, when the jump is occurring (the jump amplitude,  $\widehat{X^-O^*O_f}$  angle in figure 3.23).

Further,  $\tau_0$  is the jump time governing the frequency of the jumps (not their duration), i.e., the inverse rate constant for the jump, to be connected more precisely below to the rate constants in eq. 3.7. We will extract this time from the simulations in a manner consistent with the reaction perspective for the process. We have defined the old and the new hydrogen bonded complexes as Stable States. We calculate the correlation function

$$[1 - \langle n_a(0)n_b(t) \rangle] \quad (3.11)$$

where  $n_a$  is 1 when  $H^*$  is H-bonded to the first acceptor, and is 0 otherwise.  $n_b$  is equal to 1 when  $H^*$  is H-bonded to the second acceptor and equals 0 otherwise. We use the Stable States Picture approach of sections 2.6.3 3.3.3 and employ adsorbing conditions for  $n_b$ , such that when the new bond is created, it remains stable for an infinite time. Moreover the hydrogen bond definitions we use (Table 3.12) to calculate  $\tau_0$  are tighter than the one we presented previously in Tab. 3.6 of section 3.3.1. In particular, these stricter conditions are employed in order to more precisely treat recrossing events for hydrogen bond exchanges.

The discussion above has focused on the large amplitude jump of a reorienting water, thereby changing H-bonding partners from the nitrate ion to another water molecule. Equation 3.10 gives the reorientation time (for the  $n$ th Legendre polynomial) associated with this jump. However, this jump model assumes that the water molecule does not reorient between such jumps, which is not correct. Thus, the water can reorient via the reorientation of the nitrate-water O-O axis of the initial H-bonded complex, without any angular jump. This axis or frame reorientation is diffusional in character and is assumed to be independent of the jump.

H-bond parameter	H-bond type	
	$O_{NO_3^-}$ -Wat	Wat-Wat
XO distance	3.0	3.1
$\widehat{XOH}$ angle	20.0	20.0
$XH$ distance	2.1	2.0

TAB. 3.12 – Hydrogen bond definitions for the nitrate system for the jump time  $\tau_0$  calculation.

The combination of the two reorientation mechanisms in an analytic description is the Extended jump model, now detailed.

With the reorienting water initially H-bonded to the nitrate ion X , and thus in its first hydration shell, the reorientation time has contributions both from the water (W) jump to become H-bonded to another water (W) - an XW jump - and from a frame reorientation, and since the nitrate-original water axis is involved in the latter, we label this by an X :

$$\frac{1}{\tau_2^X} = \frac{1}{\tau_2^{XWjump}} + \frac{1}{\tau_2^{Xframe}} \quad (3.12)$$

The shorter of the two times dominates the net reorientation time.

For a water molecule instead originating in state W, two jumps are possible : the water OH can end in donating an H-bond either to another water or to a nitrate anion. The water ion jump is the reverse process of the switch studied here. When the frame contribution is also included, the W reorientation time is given by

$$\frac{1}{\tau_2^W} = \frac{1}{\tau_2^{WWjump}} + \frac{1}{\tau_2^{XWjump}} + \frac{1}{\tau_2^{Wframe}} \quad (3.13)$$

Similarly, for a water molecule in the bulk involving both a reorientational jump from being H-bonded to one water to being H-bonded to another and a water-water frame frame reorientation, the net reorientation time is eq. 3.13 without the tau WX jump contribution.

Concerning the time associated with the frame reorientation occurring between jumps, this is determined from the second order orientational correlation function of water calculated in the time interval between two jumps. We have

labelled this time as X if the water is H-bonded to the nitrate and as W if it is H-bonded to another water.

Finally, we need to identify the rate constants for the kinetic scheme eq. 3.7 above. The jump time  $\tau_0$  in eq. 3.10 needs to be specified for each of the jump contributions in eqs. 3.12 and 3.13, i.e. which jump is being considered. The 0 jump times are the jump rate constant inverses, while  $\tau_2^{WX\text{jump}} = 1/k_-$  and  $\tau_2^{XW\text{jump}} = 1/k_+$ , and their ratio is the equilibrium constant  $\tau_2^{WX\text{jump}}/\tau_2^{XW\text{jump}} = K$ .

### 3.4.3 The Water-Water jump

In this section we perform the water-water jump analysis for the TIP4P water model used throughout this nitrate ion chapter. Such an analysis was already performed for the Amoeba model of water in section 2.7 and Ref. [16] and for SPC-E water in Ref. [15]. It is necessary to do this for the TIP4P water model in order to check our simulation, and especially to obtain a proper internal reference to compare with the jump parameters between nitrate and water. The equations set out above in the introduction of section 3.4 simplify considerably, since only water reorientation between initial and final water H-bond partners must be considered in the analysis. The total water-water reorientation time is given by eq. 3.13 without the  $W \rightarrow X$  jump term.

We first need to establish the jump mechanism and to extract the jump time and the angular jump size components of the Ivanov eq. 3.10, for the  $W \rightarrow W$  jump (for  $n = 2$ ). We extract these parameters from 15000 complete jump events.

The distance and angular coordinates associated with the water-water jump are indicated in Fig. 3.23. In Fig. 3.24 we plot the evolution of the distances of interest from 1.0 ps before the midpoint of the jump ( $t=0$ ) to 1.0 ps after that point. The corresponding information for the angles is reported in Fig. 3.25 where the sudden, large amplitude character of the jump is evident.

As we expected, the evolution of the parameters is totally symmetric, indeed the product and the reactant have the same chemical nature. The concerted mechanism is confirmed in Fig. 3.24 by the evolution of the distance between the two acceptors ( $O_{wat}^i O_{wat}^f$ ) and the distances between each of these acceptors and the water bearing the reorienting OH. The new partner slowly comes closer to the wa-

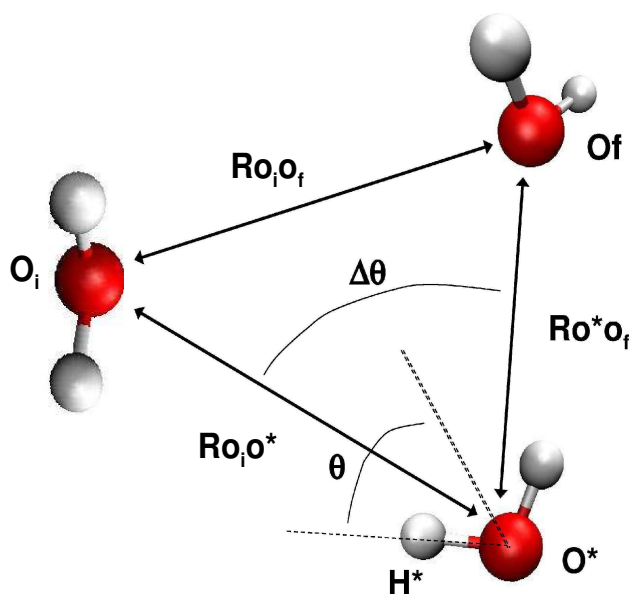


FIG. 3.23 – Representation of the parameters (distances, angles) involved in the water-water jump mechanism.



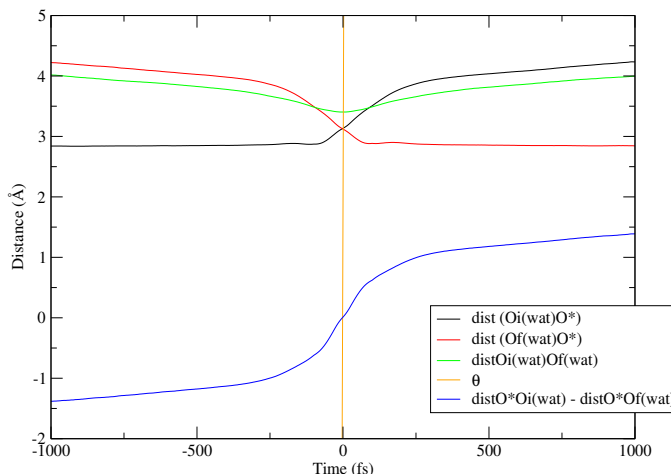


FIG. 3.24 – Relevant distances involved in the water-water jump model. The  $O_{wat}^{initial}O^*$  distance, the  $O_{wat}^{final}O^*$  distance, the  $O_{wat}^{initial}O_{wat}^{final}$  distance, and the difference between the first two distances.

ter molecule which will jump ( $water^*$ ). Approximately 0.20 ps before the jump occurs (see also Fig. 3.25)  $O_{wat}^f$  enters the solvation shell, then the old acceptor starts to escape it. At time 0,  $O^*O_{wat}^i$  and  $O^*O_{wat}^f$  distances are equal. Finally the old acceptor leaves the shell while the new acceptor goes to its new hydrogen bond equilibrium  $O^*O_{wat}^f$  distance.

Just as for distances, the symmetry is obvious with the angles in Fig. 3.25. The small bumps in the  $\theta$  variable are related to libration motion [15, 16].

To obtain the final ingredient of the jump component for the water-water reorientation, we calculate  $1/\tau_0^{W \rightarrow W}$  rate constant of the water-water jump from eq. 3.11 (figure 3.26), i.e. the average period between two jumps. This gives the prefactor of the  $W \rightarrow W$  version of the Ivanov eq. 3.10.

The final required property for the water-water reorientation is the frame reorientation, determined in Fig 3.27.

From Figs. 3.24-3.27, we can extract the geometric parameters we need in the Ivanov model contribution and the frame reorientation contribution, and thus the Extended Jump Model reorientation time for  $n=2$ . Finally we can compare the

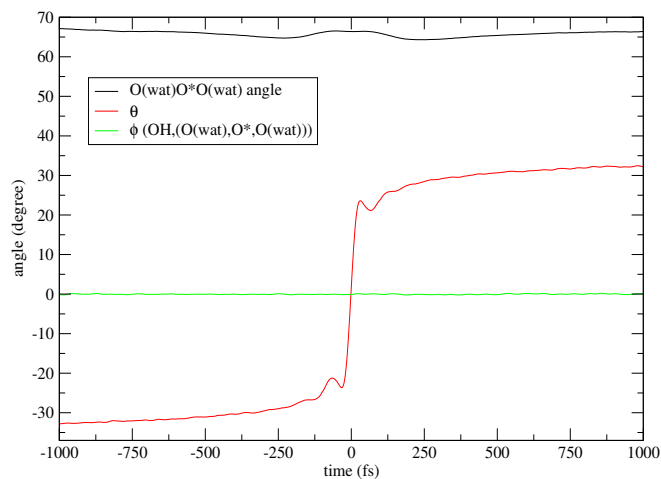


FIG. 3.25 – Relevant angles involved in the water-water jump mechanism. The  $\theta(t)$  angle, the H-bond out-of-plane angle, the  $\widehat{O_{wat}^{initial} O^* O_{wat}^{final}}$  angle.

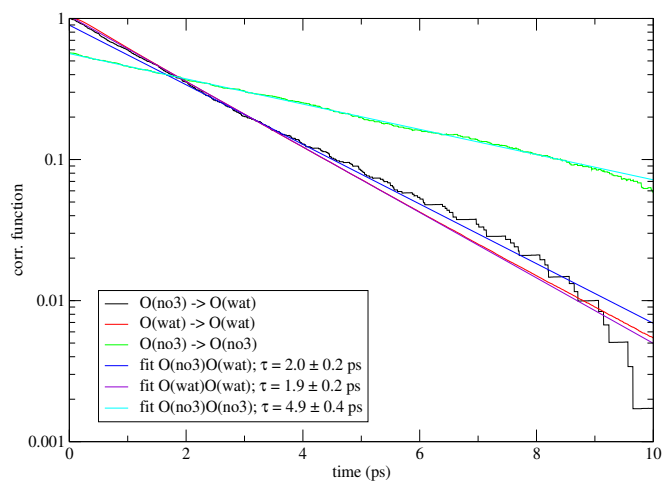


FIG. 3.26 – Correlation functions for the determination of the jump rates in the nitrate-water system (H-bond exchange time).

Parameters	Wat-Wat (TIP4P)	Wat-Wat (SPC-E)	Wat-Wat (Amoeba)
$\Delta\theta$ angle (degree)	66	60	65
$\tau_0$ jump time constant (ps)	1.9	1.8	3.1
$\tau_2^{frame} \approx \tau_2^{OO}$ (ps)	3.9	6.2	9.0
$\tau_2^{jump\ model}$ (ps)	2.1	2.2	3.5
$\tau_2^{ext.\ jump\ model}$ (ps)	1.4	1.6	2.5
$\tau_2^{reor}$ (MD) (ps)	1.7	2.0	3.3

TAB. 3.13 – Times extracted for the water-water jump and frame reorientation. Comparison of the TIP4P water model results with those of with the SPC-E and the Amoeba water model [15].

latter to the reorientation time from the direct calculation  $\tau_2^{MD}$  using the time correlation expression eq. 2.12. Table 3.13 summarizes all the geometric parameters and characteristic times of the Water-Water jump. In addition, we compare them to those from the SPC-E and from the Amoeba water-models. The water jump analysis with TIP4P water gives a lower value for the reorientation time than it does with SPC-E water, with the primary difference coming from the longer frame reorientation in the SPC-E water model. The Amoeba water model gives a longer value than the other two models (2.5 ps) because  $\tau_0^{Amoeba}$  is bigger. However, every reorientation times are in range of experiments, which give 1.7-2.6 ps [15]. However  $\tau_2^{reor,jump}$  and  $\tau_2^{reor,MD}$  are close to each other for TIP4P water even if the jump model is an underestimate compared to the "real" directly simulated reorientation time (as it is also for SPC-E and Amoeba). We can conclude that the jump model gives a reorientation motion coherent with experiments and simulation. Moreover even if the comparison between the three water model does not show exact similar values, the behaviour and the coherence with the  $\tau_2^{reor,MD}$  and the experiment is good for the three models. Therefore the jump model mechanism is independant from the force field of the simulation, which is confirming again the strong reliability of this model.

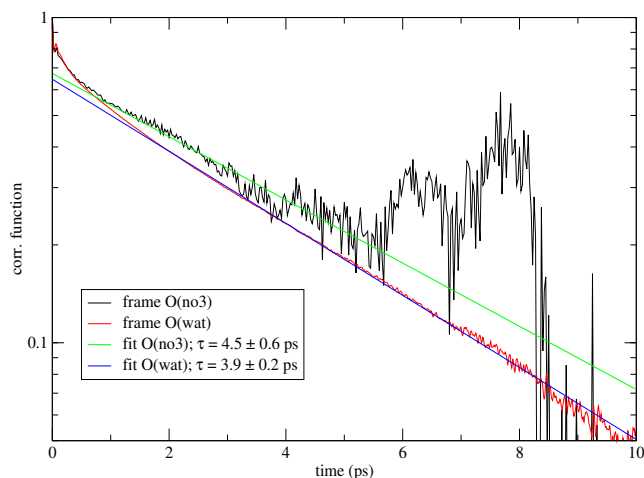


FIG. 3.27 – Frame reorientation of water H-bonded to different acceptors.

### 3.4.4 The Nitrate hydration shell water jumps

In the preceding section, we validated the extended jump model for a water molecule in the hydration shell of a water, and extracted some reference values for the water-water jump and frame reorientation.

In this section, we turn our attention to the reorientation mechanism for a water molecule in the first hydration shell of the nitrate ion. We will see that again that water jumps play a dominant role and that the Extended Jump Model gives a reasonable description for the reorientation. This will be used to give some insight on the increased lability (more rapid reorientation) of a water in the nitrate hydration shell compared to a bulk water molecule, i.e. the structure breaking character of the nitrate ion (section 2.2).

This section is a relatively long one for several reasons. The first is that there are in fact two types of water jumps involved, one where the OH of the reorienting water in nitrate's hydration shell jumps to a new water partner, and the other where it jumps from being H-bonded to one of the nitrate oxygens to being H-bonded with another nitrate oxygen. The second reason is that we are also able to study the internal rearrangements, e.g. charge redistribution, of the nitrate ion itself in connection with these jumps.

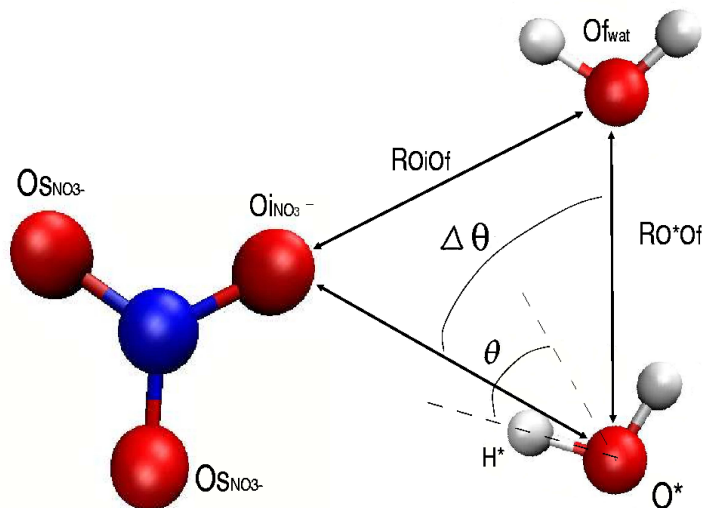


FIG. 3.28 – The jump  $O_{\text{NO}_3^-}^i \rightarrow O_{\text{wat}}^f$  parameters.  $\Delta\theta$  is the jump amplitude,  $\theta$  the angle between the OH bond and the bisector of the  $\widehat{O_{\text{NO}_3^-}^i O^* O_{\text{wat}}^f}$  angle, and the other parameters are distances involved in the jump process.

### The “external” jump : $O_{\text{NO}_3^-} \rightarrow O_{\text{wat}}$

We follow the same methodology here as for the bulk water reorientation in sections 3.4.1-3.4.3 and the nitrate-water H bond descriptions given in Table 3.6. We calculate for the nitrate hydration shell water reorientation involving a jump of the water OH to another (‘external’) water, the frame reorientation time (figure 3.27) and the jump rate (figure 3.26). The coordinate definitions for the problem are given in Fig. 3.28 and the simulation results for the angles are plotted in Fig. 3.29 and for the geometrical characteristics : distances in Fig. 3.30. While we focus on the  $O_{\text{NO}_3^-} \rightarrow O_{\text{wat}}$  jump, we learn at the same time about the  $O_{\text{wat}} \rightarrow O_{\text{NO}_3^-}$  jump/reorientation by simply inverting the direction of the time evolution. The determined parameters and times are collected in Table 3.14. We summarize the main features of the results in the following

The frame decay in Fig. 3.27 is noisy because of the lack of events in our simulation, especially for long times (more than 6 ps). Generally, the water molecule has jumped before that time, as suggested by the jump rate time ( $\tau_0 = 2.1\text{ps}$ ,

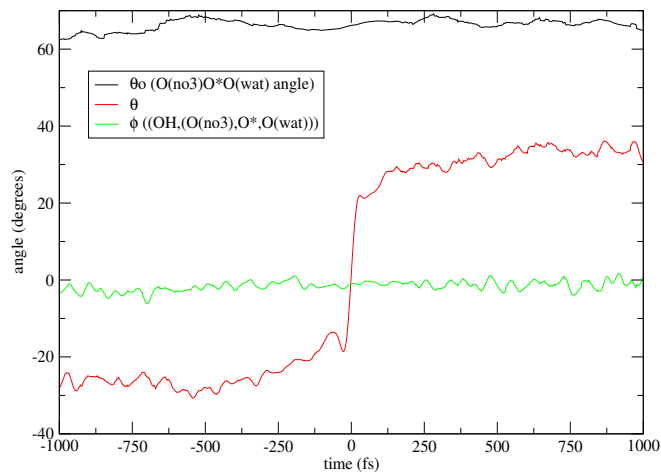


FIG. 3.29 – Relevant angles involved in the jump between  $O_{NO_3}^i$  and  $O_{wat}^f$ . the  $\theta$  angle, the H-bond out-of-plane angle, the  $\widehat{O_{NO_3}^i O^* O_{wat}^f}$  angle.

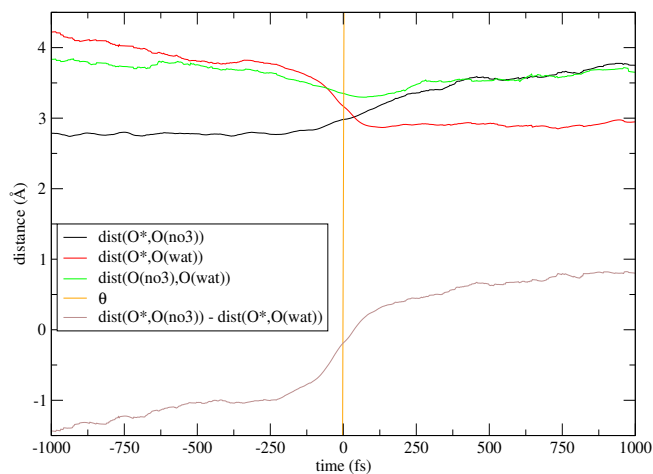


FIG. 3.30 – Relevant distances involved in the jump between  $O_{NO_3}^i$  and  $O_{wat}^f$ . The  $O_{NO_3}^i O^*$  distance, the  $O_{NO_3}^f O^*$  distance, the  $O_{NO_3}^f O_{NO_3}^i$  distance, and the the difference between the first two distances.

Parameters	$O_{NO_3^-}-O_{wat}$	$O_{wat}-O_{wat}$
$\Delta\theta$ angle (degrees)	63	66
$\tau_0$ jump time constant (ps)	2.1	1.9
$\tau_2^{frame} \approx \tau_2^{OO}$ (ps)	4.5	3.9
$\tau_2^{jump}$ (eq. 3.10) (ps)	2.3	2.1
$\tau_2^{ext. jump}$ (ps)	1.6	1.4
$\tau_2^{reor. MD}$ (ps)	1.5	1.7
$\tau_2^{reor. exp.}$ (ps) [20]	1.1	2.5

TAB. 3.14 – Characteristic times directly involved in the reorientation mechanism of water molecules initially sitting in the first shell. The experimental time is an integrated NMR relaxation time.

Table 3.14). However we can obtain a good estimation of the frame reorientation from the short time fit ( $\leq 6$  ps), then  $\tau_{O_{NO_3^-}}^{frame} = 4.5$  ps.

Turning to the jump aspects of the water reorientation, Fig. 3.29 shows that again there is a large amplitude jump. Indeed, from the geometrical point of view, the jump amplitude for the  $O_{NO_3^-} \rightarrow O_{wat}$  jump is the same as that for the  $O_{wat} \rightarrow O_{wat}$  jump ( $63^\circ$ ). Some details to note are that the jump has a weak in-plane component ( $\phi \approx -2^\circ$  before the jump and 0 after it) and the libration bump is more intense on the  $O_{NO_3^-}$  side of the motion. These reflect the asymmetric character of the jump, from a weaker H-bond situation to a stronger one - although the  $\theta$  angle is the same ( $30^\circ$ ) in the reactant and product.

Figure 3.30 reveals a further asymmetry : the new nitrate water partner moves first and enters the nitrate solvation shell before the old partner leaves it. This feature was also observed in Ref. [16] for the chloride ion case as for halides in section 2.7.3.

As we mentioned in section 2.7, the extended jump model explains the mobility of water molecules between the first and second shell. For the nitrate case, Table 3.14 indicates that the reorientation time calculated via the extended jump model is  $\tau_2^{reor, jump} = 1.6$  ps, this value overestimates the reorientation time  $\tau_2^{MD}$  extracted from NMR experiments (1.1 ps) [20]. The more important observation

from Table 3.14 is the experimental (and MD) indication of the structure breaker character of nitrate, based on the faster reorientation of water molecules within its first shell compared to the reorientation time of water molecules in the bulk. However, the reorientation time extracted from the extended jump model  $\tau_2^{ext. jump, X \rightarrow W}$  is larger than  $\tau_2^{ext. jump, W \rightarrow W}$  ( $1.6 > 1.4$ ) which is in contradiction with the structure breaker character of the nitrate anion.

In considering the source of this deficiency, we note that the amplitude and the jump rate are similar, but not identical, for the  $O_{NO_3^-} \rightarrow O_{wat}$  and  $O_{wat} \rightarrow O_{wat}$  jumps. The only significant difference between the reorientation motion of a water in the bulk and a water molecule sitting in the first shell is the frame reorientation in Table 3.14, which, while it is slower around  $O_{NO_3^-}$  than around  $O_{wat}$ , is not the dominant contribution to the reorientation time.

Thus the most likely source of deficiency of the extended jump model applied to the nitrate ion is our overestimation of the water-nitrate attraction, as aspect we have previously commented on in the section 3.2.3. An improved, reduced attraction, would lengthen the  $\tau_0$  jump time constant and reduce the predicted reorientation time. A further source is that we have only considered waters H-bonded to the nitrate oxygens; other presumably less strongly H-bonded waters in the first shell would presumably shorten the reorientation time such that nitrate would be correctly predicted to be a structure breaker.

In addition to the sources just discussed by which the extended jump model likely overestimates the reorientation time for water in the nitrate hydration shell, there is another reorientation mechanism to consider. The nitrate ion has three oxygen sites, and there is another phenomenon which could accelerate the reorientation motion of water molecules in the first shell of the nitrate : the "internal" jump between to nitrate oxygen atoms ( $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^j$ ). We examine this motion in the next section.

**The "internal" jump :**  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^j$

Since the nitrate has three oxygen sites which are each a candidate to be a water hydrogen bond acceptor, a water molecule H-bonded to nitrate can jump from one  $O_{NO_3^-}^i$  to another one  $O_{NO_3^-}^j$ . This internal motion is independent of the "external" jump and the frame reorientation motion already examined, and we



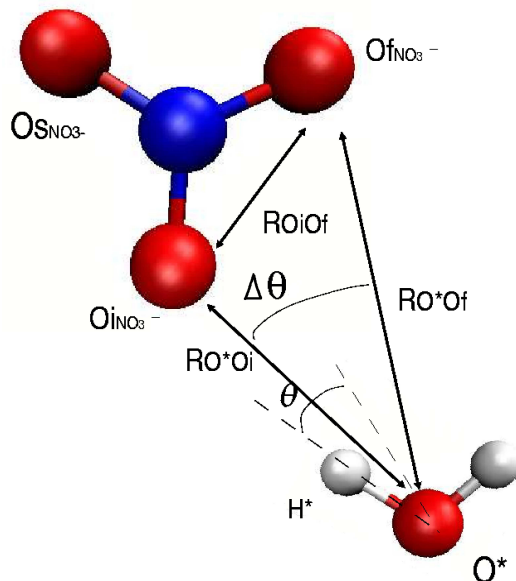


FIG. 3.31 – The internal jump parameters. This jump occurs between two  $O_{NO_3^-}$  for a water molecule in the first shell.  $\Delta\theta$  is the jump amplitude,  $\theta$  the angle between the OH bond and the bisector of the  $O_{NO_3^-}^i O^* O_{NO_3^-}^f$ . The other parameters are distances involved in the jump process.

can therefore simply add its contribution  $\frac{1}{\tau_2^{XX \text{ jump}}}$  to eq. 3.13 for the reorientation time.

The reorientation time of the water molecule initially within the first solvation shell is then

$$\frac{1}{\tau_2^X} = \frac{1}{\tau_2^{XW \text{ jump}}} + \frac{1}{\tau_2^{XX \text{ jump}}} + \frac{1}{\tau_2^{X \text{ frame}}} \quad (3.14)$$

where the first term of the equation is the contribution of the external jump, the second term is the contribution of the "internal" jump, and the last term corresponds to the frame reorientation.

The internal jump coordinates and parameters are shown in Fig. 3.31. In our simulations, we have detected a number of internal jump events ( $\sim 200$  events in 600 ps). The various results for the trajectories are shown in Figs. 3.32 and 3.33. While the results in these figures are slightly noisy because of the low number of events ( $\sim 200$ ), the picture is nonetheless clear.

Figures 3.32 and 3.33 together show that there is a large amplitude jump of

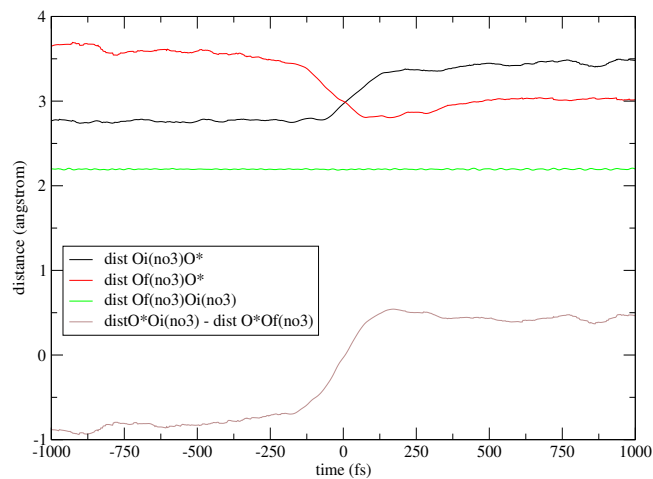


FIG. 3.32 – Relevant distances involved in the jump between  $O_{NO_3^-}$  and  $O_{NO_3^-}$ . The 1st acceptor/donor distance, the 2nd acceptor/donor distance, the 1st acceptor/2nd acceptor distance, and the difference between the first two distances.

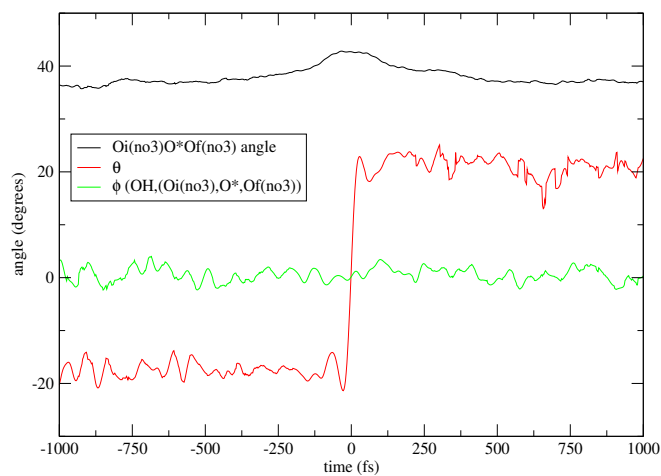


FIG. 3.33 – Relevant angles involved in the jump between  $O_{NO_3^-}$  and  $O_{NO_3^-}$ . The  $\theta$  angle, the H-bond out-of-plane angle, and the 1st acceptor -  $O^*$  - 2nd acceptor angle.

Parameters	$O_{NO_3^-}-O_{wat}$	$O_{NO_3^-}-O_{NO_3^-}$	$O_{wat}-O_{wat}$
$\Delta\theta$ angle (degrees)	63	42	66
$\tau_0$ jump time constant (ps)	2.0	4.9	1.9
$\tau_2^{frame} \approx \tau_2^{OO}$ (ps)		4.5	3.9
$\tau_2^{jump}$ (eq. 3.10) (ps)	2.3	10.3	2.1
$\tau_2^{ext. jump}$ (ps)		1.3	1.4
$\tau_2^{reor. MD}$ (ps)		1.5	1.7
$\tau_2^{reor. exp.}$ (ps) [20, 15]		1.1	1.7-2.6

TAB. 3.15 – Characteristic times directly involved in the reorientation mechanism of water molecules initially sitting in the first shell of nitrate and for the bulk water. The experimental time is an integrated NMR relaxation time.

about  $40^\circ$  at the (defined) time zero (Fig. 3.33), preceded by the water moving away from its initial nitrate oxygen H-bond partner and towards the new, neighboring nitrate oxygen partner (Fig. 3.32). The process is essentially a symmetric one. In the overall process, the distance between the new H-bond accepting oxygens O on the nitrate ion remains fixed at  $\sim 2.2$  Å. The  $\widehat{O_{NO_3^-}^i O^* O_{NO_3^-}^f}$  angle ( $\Delta\theta$ ) starts at  $36 - 37^\circ$  and culminates at  $42^\circ$  when the jump occurs. At this time ( $t=0$ ), the water molecule ( $O^*$ ) is in between the two partners on the nitrate ion, which results in maximizing the  $\theta$  angle for geometrical reasons. Moreover there is no out-of-plane component ( $\phi \approx 0$ ).

With these calculations (as well as the jump time calculated from the appropriate correlation function in Fig. 3.26), we can obtain the reorientation times associated with the internal jump, including the result of its inclusion in Eq. 3.14, collected in Table 3.15, in which the water-water reorientation is included for comparison.

Inspection of Table 3.15 (and comparison with Table 3.14) shows that the inclusion of the internal jump has reduced the predicted reorientation time from 1.6 to 1.3 ps. While this time remains slower than the experimental result (1.1 ps), and the agreement with the MD reorientation time has declined in quality compared to Table 3.14, the internal motion contribution has reduced the predicted reorien-

tation time to a value below of the model bulk water reorientation time 1.4 ps. Within the extended jump model formulation, this now changes the prediction of nitrate being a structure maker to its being a structure breaker, the conclusion of both experiment and the MD simulated reorientation times in Table 3.15. Thus, in the extended jump model framework, the inclusion of the additional reorientation mechanism thus predicts that the reorientation of water molecules in the first hydration shell of nitrate is faster than that of water molecules in the bulk.

In Table 3.16 we compare results from the extended jump model to NMR experiments [20]. Whereas the extended jump overestimates the reorientation of water molecules in the first hydration shell of the nitrate anion, the comparison to NMR [20] is correct.

Ratio	$NO_3^-$
B' coeff.	-0.05
$\tau_{2,NO_3^-}^{reor} / \tau_{2,bulk}^{reor}$ (NMR)	0.8 ( $n_{hyd} \approx 12$ )
$\tau_{2,NO_3^-}^{reor} / \tau_{2,bulk}^{reor}$ (ext. jump)	0.92

TAB. 3.16 – Comparison of the ratio of the reorientation times of water molecules in the first shell of nitrate and water molecules in the bulk extracted from NMR experiments and from the extended jump model. (B' coefficient is extracted from NMR experiments, see section 2.6.1)

As a conclusion, we can say that, with the potential employed and within the extended jump model, the structure breaker character of the nitrate anion comes from the addition of two phenomena. First, inclusion of only the contribution of the jump between  $O_{NO_3^-}$  and a water molecule ( $O_{NO_3^-} \rightarrow O_{wat}$  jump) gives a reorientation time of water molecules in the first shell of the nitrate anion is longer than the reorientation time in the bulk, so that nitrate is predicted to be a structure maker, in disagreement with both experimental and MD conclusions. It was noted that a major source of this difficulty is likely to be the too strongly attractive character of the nitrate-water potential employed.

Second, inclusion of the contribution of the additional mechanism of the internal jump ( $O_{NO_3^-} \rightarrow O_{NO_3^-}$  jump) for a water molecule H-bonded to a given

$O_{NO_3^-}$  - even if this contribution to the reorientation time is weak - allowed water molecules within the first shell to reorient faster, leading to predicted (correct) structure breaker character of the nitrate anion. While a more accurate nitrate-water less attractive potential would likely remove the critical importance of this extra mechanism for the structure-maker or -breaker prediction, the extra mechanism should still play a role in the value of the predicted extended jump model reorientation time.

In the following section, we continue our study of the jumps, and turn our attention to the change of electronic structure of the nitrate anion during the two different types of jumps ('external' and 'internal'). The electronic structure will give us some clues on the importance of the internal rearrangement of the nitrate anion in each jump mechanism and also give insights on the solvent's influence on the nitrate anion which will be studied later, in Chapter 4.

### Nitrate electronic rearrangement during the $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$ jump

We exploit the capability of the QM/MM method to give insight into the electronic changes of system regions treated at the QM level (here nitrate) to analyze the anion's electronic structure evolution during an external jump. In particular, we have extracted each nitrate atom charge evolution for each  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump event, and we have averaged these charges evolution of  $\sim 800$  jump events in one jump trajectory in Fig. 3.34. Mulliken charges [79, 80, 81, 82] have been employed, which prove reasonable for the present system, as to be discussed in detail in section 4.3.1.

Figure 3.34 shows that initially (at  $t = -1000 fs$ ) all the nitrate oxygen charges are similar ( $q_{O_{NO_3^-}} \sim -0.44e$ ). At approximately  $t = -650 fs$  prior to the jump, the charge on  $O_{NO_3^-}^i$  (the initial H-bond acceptor  $O_{NO_3^-}^i$ ) becomes slightly more negative ( $q_{O_{NO_3^-}^i} \sim -0.45e$ ), while the charges of the other two spectator oxygens ( $O_{NO_3^-}^s$  in Fig. 3.34) become slightly less negative ( $q_{O_{NO_3^-}^s} > -0.44e$ ). At this stage, even if it is a slight effect, there is an excess of negative charge on the single acceptor oxygen atom which is offset by negative charge reduction of the other two  $O_{NO_3^-}^s$  oxygens.

At  $t = 0 fs$ , the negative charge on the initial acceptor  $q_{O_{NO_3^-}^i}$  decreases rapidly in a significant amplitude change ( $-0.45e \rightarrow -0.42e$ ), and the two spectator oxy-

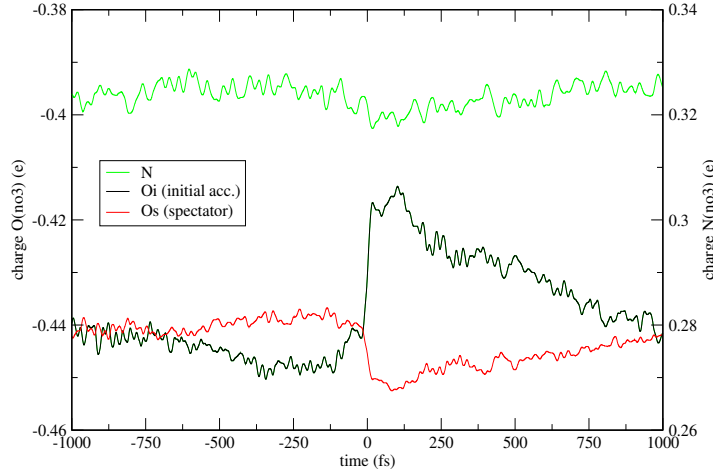


FIG. 3.34 – The evolution of the charges of the nitrate initial acceptor ( $O_{NO_3^-}^i$ ), of spectator nitrate oxygens ( $O_{NO_3^-}^s$ ) and of the nitrogen (N) atoms during the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump. We normalize the evolution of the charges of the two spectators  $O_{NO_3^-}^s$  to one atom. The sum of the charges is equal to -1, the nitrate anion charge.

gen charges become more negative ( $q_{O_{NO_3^-}^s} \sim -0.45e$ ). Subsequently, the charges slowly return to their initial values ; the timescale of this process is  $\tau_{charge}^{eq} \approx 1000$  fs. Moreover, the charge on the nitrate's nitrogen atom does not change significantly during the jump - there appears to be only a small transient decrease in the neighborhood of  $t = 0$  fs.

It is reasonable to suppose that the electronic rearrangement within the nitrate ion, on the  $O_{NO_3^-}^s$  atoms for example, during the jump comes from the breaking of the H-bond between the water molecule and  $O_{NO_3^-}^i$ . In order to see this explicitly, we have calculated the number of H-bonds (H-bonds defined via the geometric characteristics of Table 3.3.1 in section 3.6) given to each nitrate oxygen during each  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump event. We have averaged these numbers in Fig. 3.35 (just as for the charges in Fig. 3.34, we have normalized the H-bond numbers of the two spectators  $O_{NO_3^-}^s$  to one atom), and we now discuss them.

Before the jump, the number of H-bonds follows the behavior expected from

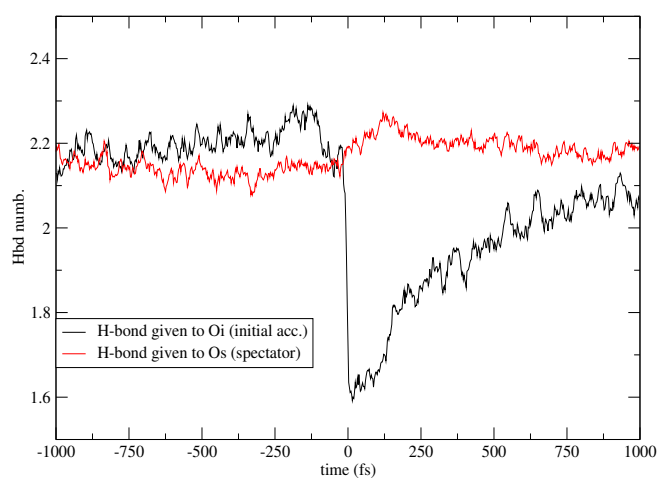


FIG. 3.35 – The evolution of the number of Hydrogen bonds given to the nitrate initial acceptor ( $O_{\text{NO}_3^-}^i$ ) and given to spectator nitrate oxygens ( $O_{\text{NO}_3^-}^s$ ) during the  $O_{\text{NO}_3^-}^i \rightarrow O_{\text{wat}}$  jump. We normalize the bond order of the two spectators  $O_{\text{NO}_3^-}^s$  to one atom.

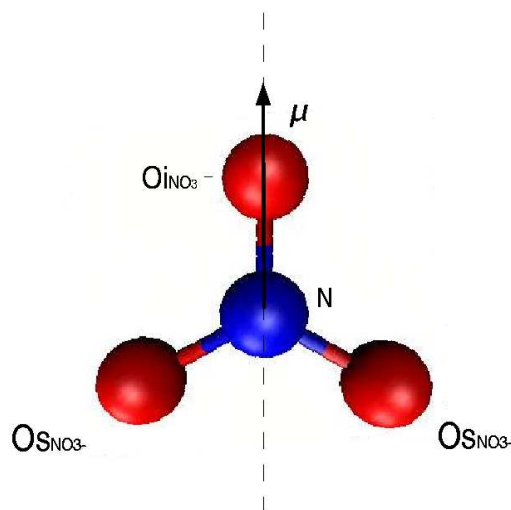


FIG. 3.36 – The projection of the dipole moment of the nitrate on the  $NO_3^-$  axis.

the charge evolutions in Fig. 3.34. Thus, initially the number of H-bonds is the same for  $O_{NO_3^-}^i$  and  $O_{NO_3^-}^s$ . Subsequently, the number of H-bonds given to  $O_{NO_3^-}^i$  increases a bit (as we expected, since  $O_{NO_3^-}^i$  is overcoordinated), while the H-bond number of  $O_{NO_3^-}^s$  decreases slightly compared to values at  $t = -1000 fs$  and becomes undercoordinated. These behaviors are consistent with the charges profiles of Fig. 3.34. Indeed the overcoordinated  $O_{NO_3^-}^i$  has its charge become more negative (the positive hydrogen from the H-bond pull the negative charge onto  $O_{NO_3^-}^i$ ), and the undercoordinated  $O_{NO_3^-}^s$  are have their charges becoming slightly less negative (the hydrogen is longer there to pull negative charge onto  $O_{NO_3^-}^s$ ); the jump mechanism is directly associated with the overcoordination of the initial acceptor, see section 3.4.1 and Ref. [16].

At  $t = 0 fs$ , the sudden drop of the  $O_{NO_3^-}^i$  H-bond number represents the jump event. On the other hand, the number of H-bonds given to the spectator  $O_{NO_3^-}^s$  does not change significantly throughout the jump. We can conclude that the charges' evolution observed in Fig. 3.34 only comes from the breaking of the H-bond with  $O_{NO_3^-}^i$  and does not involve any other important environment rearrangement.

Finally, an additional charge distribution characteristic of the nitrate anion du-



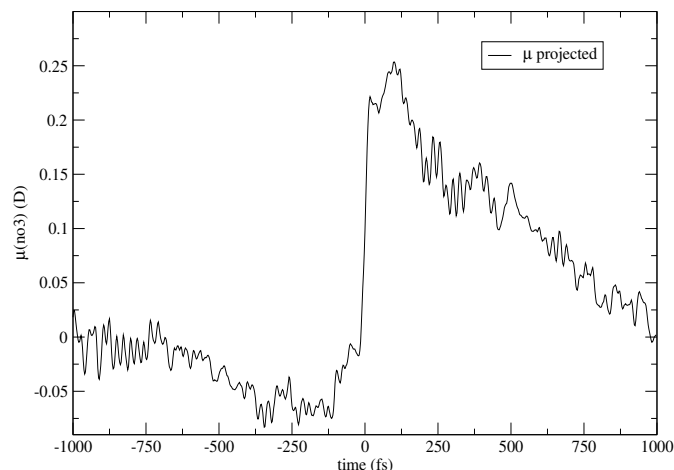


FIG. 3.37 – The evolution of the nitrate dipole moment during the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump.

ring the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump is the dipole moment. In particular, we have calculated the dipole moment of the nitrate projected on the  $NO_{NO_3^-}^i$  axis (see Fig. 3.36), and have plotted the  $\mu$  evolution along the jump process in Fig. 3.37. We have calculated the dipole moment from the atomic charges and the bond lengths we have extracted during the jump process (charges in Fig. 3.34).

With some approximations,  $\mu$  represents the real dipole moment during the jump event. Indeed, the two spectator atoms  $O_{NO_3^-}^s$  have the same average distance to  $NO_{NO_3^-}^i$  axis, and as we have normalized their two charges to one, their out-of- $NO_{NO_3^-}^i$ -axis contributions will compensate each other. Hence  $\mu$  is just along the  $NO_{NO_3^-}^i$  direction.

The dynamics of the dipole moment in Fig. 3.36 follows the same behavior as the charges profiles of Fig. 3.34, at  $t = -1000$  fs  $\mu \approx 0$  D, then slowly it goes to slightly negative values, but the dipole moment is very small. When the jump occurs at  $t = 0$  fs  $\mu$  shoots up to 0.25 D. After the jump, the dipole moment remains more intense than it was well before the jump, even if it still a small dipole moment compared to a water molecule's ( $\mu \sim 1.5$  D for TIP4P). However, we can conclude that the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{wat}$  jump event forces the nitrate anion to

become polar, through the breaking of a H-bond between a water molecule and  $O_{NO_3}^i$ . In the post-jump stage of the process  $\mu$  goes slowly to 0 D ( $\tau_\mu^{eq} \approx 1000$  fs). This dipole moment study shows that in the water solvent equilibrium state, the nitrate ion is mainly apolar, but the jump in the solvation configuration makes it transiently a slightly polar anion.

As a conclusion, we can say that the nitrate anion is the subject of significant electronic rearrangements induced by the breaking of an H-bond with the water. This breaking reduces the magnitude of the negative charge on the  $O_{NO_3}^i$  atom, since the nitrate ion is no longer polarized by the presence of the H-bond. The re-establishment of the original larger magnitude negative charge on the atom via the formation of a new H-bond is fairly slow (of the order of 1000 fs). This slow relaxation to equilibrium is present in every calculation we performed (Figs. 3.34, 3.35 and 3.37).

In the next section, we perform an analysis for the  $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{NO_3}^j$  "internal" jump mechanism similar to that just described for the external jump.

### Electronic rearrangement during the $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{NO_3}^j$ jump

If the jump mechanism for the "external"  $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{wat}$  jump is very similar to those already studied ([15, 16] and chapter 2), the "internal"  $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{NO_3}^j$  jump is likely to have a different pattern of "internal" electronic rearrangements : the old and the new acceptor oxygens belong to the same anion and have connected electronic structures.

In the same fashion as in section 3.4.4, we plot the charge evolution of the nitrate atoms during the  $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{NO_3}^j$  jump (Fig. 3.38). However, here we need to distinguish between the three nitrate oxygens. One is the spectator oxygen atom ( $O_{NO_3}^s$ ) of the  $O_{NO_3}^i \rightarrow O_{NO_3}^j$  jump event, one is the initial H-bond acceptor ( $O_{NO_3}^i$ ) and the last one is the final H-bond acceptor ( $O_{NO_3}^f$ ).

As can be seen in Fig. 3.38, at  $t = -1000$  fs all the oxygen charges are equivalent, then at  $t \approx -600$  ps  $q_{O_{NO_3}^i}$  starts to become slightly more negative, while  $q_{O_{NO_3}^f}$  becomes less negative;  $q_{O_{NO_3}^s}$  stays constant during the process. For  $t=0$  fs  $q_{O_{NO_3}^i}$  and  $q_{O_{NO_3}^f}$  jump with the same magnitude, and exchange. After the jump, we would expect that they would return slowly to the equilibrium value. But this

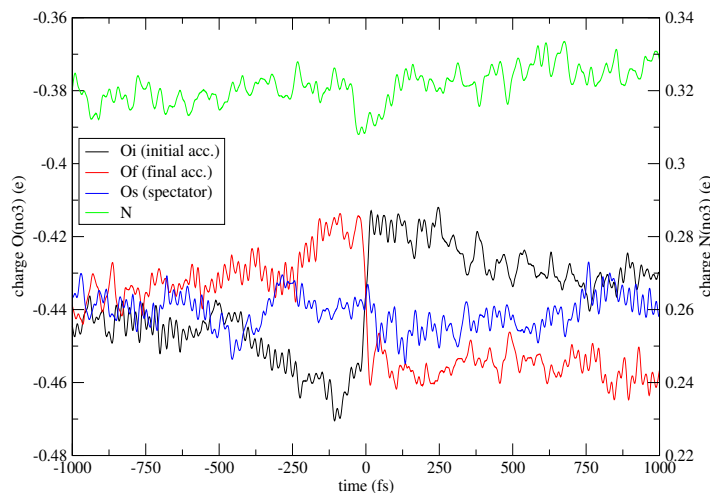


FIG. 3.38 – The evolution of the charges of the nitrate initial acceptor ( $O_{\text{NO}_3^-}^i$ ), the new acceptor ( $O_{\text{NO}_3^-}^f$ ) and of spectator nitrate oxygens ( $O_{\text{NO}_3^-}^s$ ) during the  $O_{\text{NO}_3^-}^i \rightarrow O_{\text{NO}_3^-}^f$  jump.

is not apparent for the final acceptor oxygen.

It this connection, we need to note that, as we do not observe many  $O_{\text{NO}_3^-}^i \rightarrow O_{\text{NO}_3^-}^j$  jump events during the time of our simulation, the charge dynamics in Fig. 3.38 is not totally converged. This is the reason why the trajectories are so noisy and why the charge equilibrium values are not reached for  $t = 1000$  fs. Finally, the charge on the nitrogen atom shows no significant sensitivity to the jump process and remains almost constant.

We next have extracted and plotted in Fig. 3.39 the number of H-bonds exchanged between water molecules with  $O_{\text{NO}_3^-}^s$ ,  $O_{\text{NO}_3^-}^i$  and  $O_{\text{NO}_3^-}^f$  during jump events in order to obtain some idea concerning the correlation between the charge changes observed in Fig. 3.38 and the environment rearrangements.

The H-bond number behavior displayed in Fig. 3.39 corresponds to what we expected from the charge dynamics of Fig. 3.38.

Indeed as for charges, the H-bond evolution is symmetric, the  $O_{\text{NO}_3^-}^s$  H-bond number does not change significantly along the jump, and the number of H-bonds

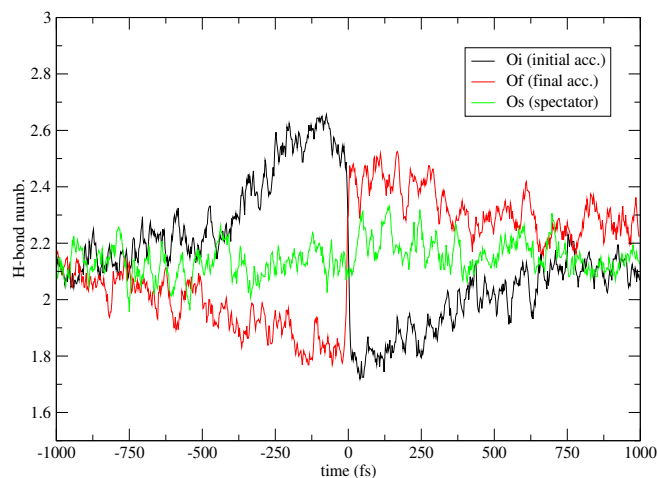


FIG. 3.39 – The evolution of the number of hydrogen bonds given to the nitrate initial acceptor ( $O_{NO_3^-}^i$ ), given to the new acceptor ( $O_{NO_3^-}^f$ ) and given to spectator nitrate oxygens ( $O_{NO_3^-}^s$ ) during the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^f$  jump.

given to  $O_{NO_3^-}^i$  starts from the equilibrium value ( $\sim 2.2$ ) increases before the jump occurs and decreases after to go back to the equilibrium as a contrary for  $O_{NO_3^-}^f$ . This evolution is characteristic of the concerted mechanism we described in section 3.4.4.

We can conclude that for the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^f$  jump, in the same time the initial acceptor should be overcoordinated and the final acceptor undercoordinated. The system reequilibrates the number of hydrogen bond given to the nitrate oxygen thanks to the "internal" jump. As a contrary the external jump just needs the overcoordination of the initial acceptor on the nitrate. These two conditions on the initial and final acceptor and the low number of possible new acceptor atoms (the other two  $O_{NO_3^-}$ ) is the reason of the low rate of the "internal"  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^f$  jump (see Table 3.5).

With this, we have completed the study of reorientation motions of water molecules within the first shell of the nitrate ion. We examine in the next section another aspect of the polyatomic character of nitrate : its rotational motion.

Time	Orthogonal			Parallel		
	fit $\pm 0.2$	integ $\pm 0.2$	exp $\pm 0.2$	fit $\pm 0.2$	integ $\pm 0.2$	exp $\pm 0.2$
$\tau_1$	6.5	4.3	-	7.4	4.6	-
$\tau_2$	2.3	1.8	1.25	2.9	2.2	1.9
$\tau_3$	1.4	0.9	-	2.3	1.5	-

TAB. 3.17 – The reorientation times of the nitrate anion for different order of the correlation function and for different method, the fit of the correlation functions decay for longer time, the integration of the decay and the experiments.

### 3.4.5 Reorientation times of the nitrate anion

Here we examine the reorientation of the nitrate anion itself in water in order to augment our study of the nitrate anion dynamics. Some NMR experiments (ref [75, 76]) indicate some interesting results for these reorientational dynamics : the time associated with the reorientation of a direction vector perpendicular (*orthogonal*) to the plane of the nitrate anion, with the N atom as origin, is shorter than the time for reorientation of a direction vector *parallel* to and in the nitrate plane. The former time is determined via  $^{14}\text{N}$  NMR (and Raman lineshape) measurements and the latter via  $^{17}\text{O}$  NMR measurements [75, 76].

We have calculated the first three order orientational correlation functions of these two direction vectors and extracted the associated relaxation times. The decay of the second order orientation functions is displayed in Figure 3.40 and all the extracted times are reported in the table 3.17.

First, we note that the simulation results in Tab. 3.17 exhibit the same behavior as the experimental results, i.e. the orthogonal, perpendicular direction vector of the nitrate anion reorients faster than does the parallel direction vector. The long time fit reorientation times extracted are larger than the NMR times for two reasons. The first is the overestimation of the attractive interaction between water molecules and the nitrate anion mentioned in section 3.2.3. The second reason is that the NMR times are integrated and include a faster (though less important) librational component which contributes at short times. Our fully time - integrated  $\tau_2$  times shown in Tab. 3.17 show a better agreement with experiment, but remain larger than the NMR values due to the first reason we have mentioned.

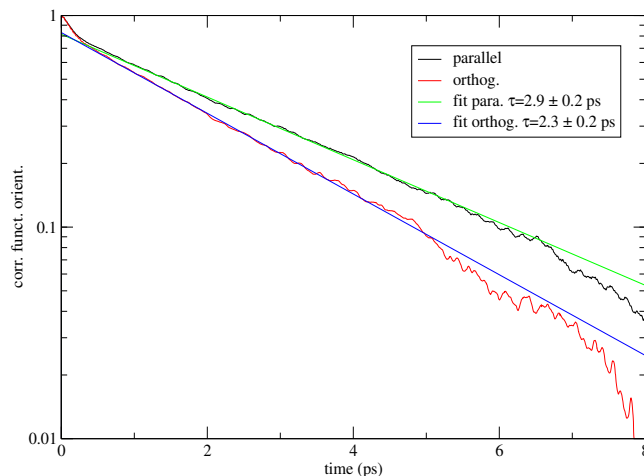


FIG. 3.40 – Reorientation of the orthogonal and parallel vectors of the nitrate anion plane.

In order to try to gain some understanding of these results, we have compared the characteristic times involved in the nitrate reorientations to the characteristic times to be expected if the nitrate reorientations were simply diffusive, such that the ratios of e.g.  $\tau_1$  to  $\tau_2$  would be that given in Table 3.18. We have also compared these times with the jump reorientation times of the solvating waters, in particular those for the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{Wat}$  and  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^f$  jumps of section 3.4.4, also given in Table 3.18. The thought concerning the jump times is that the associated solvation rearrangements might be correlated with the ease of reorientation of the anion.

Unfortunately, these comparisons are not very instructive. At first glance, the proximity of the results for the nitrate's parallel reorientation and the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{Wat}$  jump could be considered as suggestive. In order to further explore whether there is in fact a real correlation, we have plotted in Fig. 3.41 the orthogonal and the parallel reorientations of the nitrate anion both during the  $O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{Wat}$  jump events and with random initial conditions in Fig. 3.41. The very similar results indicate that the correlation between the nitrate reorientation and the jump is very weak, and that the coincidence of the respective times is not fundamental.

	Orthogonal	Parallel	Diffusion	$O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{Wat}$ Jump (63°, 2.0 ps)	$O_{NO_3^-}^i \rightarrow O_{NO_3^-}^f$ Jump (42°, 4.9 ps)
$\tau_1$	6.5	7.4	-	5.8	28.6
$\tau_2$	2.3	2.9	-	2.3	10.3
$\tau_3$	1.4	2.3	-	1.8	6.3
$\tau_1/\tau_2$	2.8	2.55	3.0	2.5	2.8
$\tau_1/\tau_3$	4.6	3.2	6.0	3.2	4.5

TAB. 3.18 – Comparison of the characteristic times involved in the perpendicular and the parallel nitrate reorientation with the diffusion or jumps process times.

Turning to the simple diffusive picture for the nitrate reorientation, Table 3.18 shows that this is unlikely to be the correct picture. Since its reorientation is not our principal interest concerning the nitrate ion, the molecular interpretation of its behavior is left for the future.

### 3.4.6 Conclusion on the jump analysis

In this section, we have successfully applied the reorientation jump analysis principles developed by Laage and Hynes [15, 16] to water molecules in the hydration shell of the nitrate anion in the same fashion employed for halides in chapter 2. In addition to the same general features found for the halides, some new aspects arise due to the polyatomic character of the nitrate anion. In addition to the external jumps of water molecules from  $O_{NO_3^-}$  to another water molecule which correspond to the classic jump mechanism found in the halides study, in the nitrate case a water molecule can jump between two different  $O_{NO_3^-}$  in the anion. While this "internal" jump makes a weak contribution to the reorientation times, it nonetheless has an important impact (with our potentials) of allowing the characterization of the nitrate anion as a structure breaker ion. We could anticipate that such "internal" jumps could play a more dominant role in more complex, larger molecules.

An additional new feature of the nitrate analysis is that we could characterize the electronic rearrangements in the ion during the reorientation jumps, to provide a quite detailed picture of the evolving charge distribution.

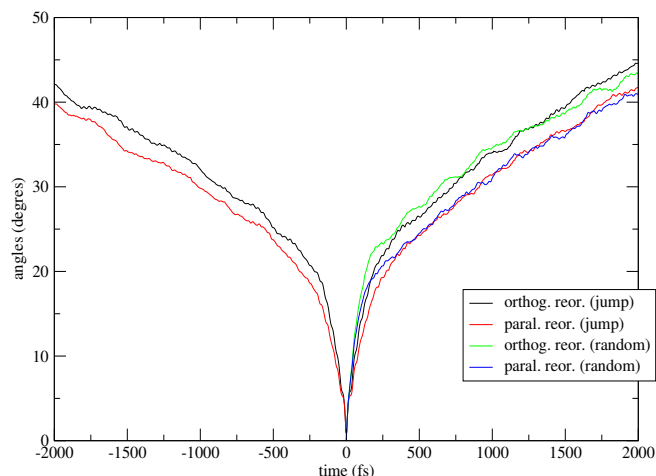


FIG. 3.41 – Evolution of orthogonal and parallel nitrate reorientation during a  $O_{NO_3^-}$ - $O_{wat}$  Jump and with random initial conditions.

An additional new feature of the nitrate analysis is that, thanks to the QM/MM methodology, we could characterize the electronic rearrangements in the ion during the reorientation jumps, to provide a quite detailed picture of the evolving charge distribution.

Finally, an initial study of the reorientation of the nitrate ion was presented, yielding agreement with experimental results concerning the difference of the times for the orthogonal and parallel unit vectors. A molecular level interpretation of this difference will however have to await a future analysis.

## 3.5 Conclusion

In this Chapter, we have studied various phenomena and mechanisms related to the solvation of the nitrate anion in water. Application of a QM/MM methodology has allowed us to model the electronic structure of the nitrate anion. It has to be noted that, this hybrid force field gives a somewhat over-structured solvent configuration around the nitrate. Beyond this limitation, all results presented here are in generally good agreement with experiments and physical expecta-



tions. Beyond the QM/MM aspect, most of the methodology applied to the nitrate ion is very similar to that employed in the halides Chapter.

We have first determined the solvent structure in the vicinity of the nitrate anion through classic tools (rdfs, coordination numbers), and non-classic tools (tetrahedral parameters, water pairs analysis). We have characterized the slight structure breaker character of the nitrate represented by small distortions of the water H-bond network. This structure breaker character was confirmed by the short lifetime of the  $\text{O}_{\text{NO}_3^-} \cdots \text{HOH}$  H-bond and by the fast reorientation motion of water molecules in the first hydration shell of the nitrate ion.

Finally, we applied the reorientational jump analysis to the polyatomic nitrate anion in the same fashion as we did for halides. In addition to the good agreement with experiments and previous results, this study revealed a new phenomenon compared to a monoatomic anionic solute case : the "internal" jump where a water molecule creates successively two different H-bonds with two different acceptor sites of the solute anion. In addition, the QM/MM methodology allowed us to examine the electronic charge rearrangement of the nitrate ion during the reorientational jumps of waters in its hydration shell.

This chapter has presented an overview of the influence of the nitrate anion on the water solvent. In order to complete the study of the nitrate-solvent interaction, we will characterize and discuss in the next chapter vibrational and electronic properties of the nitrate solute induced by the water solvent.

# Chapitre 4

## Symmetry Breaking and the Nitrate Ion

### 4.1 Introduction

The present chapter is devoted to symmetry-breaking aspects of the nitrate anion in water solution, i.e., the solvent-induced localization of charge and bonding within the ion, thus altering the symmetric charge distribution and bonding character within the isolated anion. Thus, this chapter shifts the focus to the internal properties of the nitrate ion, as influenced by the dynamic evolution of the water solvent. While the existence of the environmentally-induced symmetry breaking for nitrate is strongly indicated by spectroscopic experiments to be discussed, the molecular level character of this effect within the ion and the dynamics of e.g. the water solvent in inducing this effect have not been understood. In this chapter, we will address those issues for a nitrate ion dilute in aqueous solution. In the remainder of this Introduction, we briefly review some spectroscopic evidence for the symmetric breaking, point out the relevance of the issue in some environmental contexts, and then outline the remainder of the chapter.

In the gas phase, nitrate anion is a planar  $D_{3h}$  anion [56]. The three oxygen sites are equivalent : the negative charge is equally distributed over them and each N-O bond has the same partial double bond character.

The isolated anion has five vibrations, with two of them doubly degenerate : the symmetric N-O stretch ( $\nu_1$ , in-phase) close to  $1040\text{ cm}^{-1}$  ; the out-of-plane

deformation ( $\nu_2$ ) near  $830\text{ cm}^{-1}$ ; the in-plane bend ( $\nu_4$ ) near  $720\text{ cm}^{-1}$ ; and - of most interest in the present context - the degenerate asymmetric stretch ( $\nu_3$ , out-of-phase) approximately at  $1370\text{ cm}^{-1}$  [57][58].

The degeneracy of the asymmetric stretch is lifted in solution. In solutions of Potassium Nitrate involving different polar solvents, some hydrogen bonding solvents (water, methanol, ethylene glycol), and one not (acetonitrile). Resonant Raman [57][58] experimental observations indicate a broad double peak for the asymmetric stretch mode, split by about  $60\text{ cm}^{-1}$  and centered around  $1370\text{ cm}^{-1}$  (one peak at  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$  one at  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ). This phenomenon has been interpreted as the loss of degeneracy of the asymmetric stretch mode by a decrease of local symmetry [57]. Further, IR absorption spectra of aqueous  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  as a function of increasing solution concentration have been obtained [55]. These clearly point to an increase of the splitting for the antisymmetric stretch (and of the absorbance) with increasing concentration (fig 4.1).

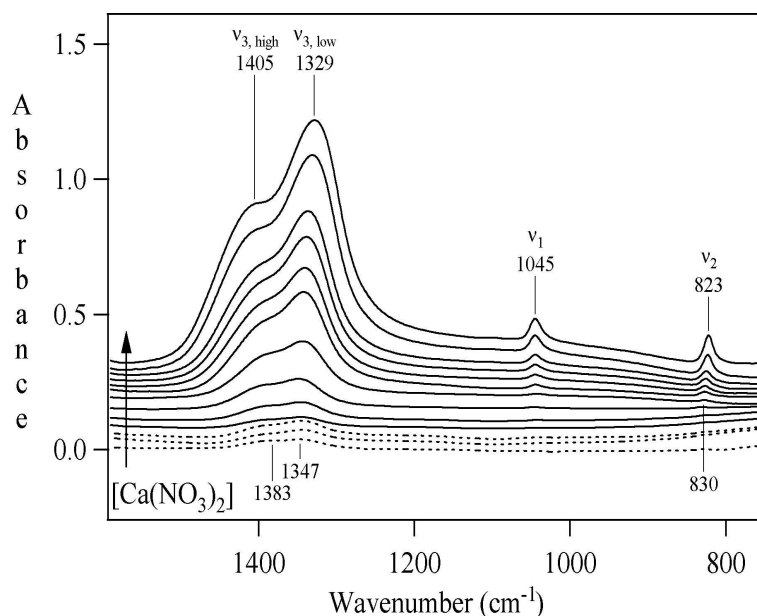


FIG. 4.1 – The aqueous solution nitrate IR spectra extracted for different  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  concentrations [55].

While the above evidence indicates symmetry breaking for the nitrate ion via the spectroscopic splitting of its asymmetric stretch, the molecular level mechanism of the symmetry breaking remains unclear. This statement applies not only

to the dynamics of the surrounding medium which is inducing the splitting but also to the internal charge distribution and bonding effects within the ion. Both of these features are of special interest in that nitrate ion vibrational spectroscopy can be a useful *probe* of its environment in a way not possible for e.g. simple halide ions. Some illustrations of this point are discussed next.

Nitrate is a very common anion in the atmosphere [53, 54, 59, 60, 61, 62]. One important occurrence is the result of many heterogeneous reactions between sea salt or mineral dust aerosols with nitrogen oxides. In contrast to the initial aerosol, aqueous nitrate salt aerosols have different photochemical properties [53]. The nitrate salt aerosol that forms is more hygroscopic and has properties (size, water content, and optical scattering) that can change considerably with the relative humidity (RH) [54], a feature indicating the importance of the hydration of nitrate.

As for symmetry breaking aspects, the splitting of the asymmetric stretch is observed in nitrate aerosols, and it decreases with decreasing relative humidity (RH) of nitrate in droplets to  $\sim 10\text{ cm}^{-1}$  for a RH of 60 % [53]. The degree of splitting is dependent on the environment and thus the perturbation of the nitrate ion : a highly perturbed ion will have a large splitting, whereas a relatively unperturbed ion will have a smaller splitting. This perturbation can be due to hydrating water, as already indicated, or to other causes. For example, in  $\text{NaNO}_3$  salt aerosols, the splitting is not as evident as it is for other nitrate salt aerosols. Instead the spectra display a single peak with a broad shoulder, showing that the cation influence is crucial to observe the loss of degeneracy. In this chapter, we will only be concerned with the influence of the surrounding water solvent on the nitrate ion in the absence of any cation, the important first step in understanding the symmetry breaking.

Finally, studies indicate that the chemistry of ions present in aqueous aerosols depends on whether the ions are fully solvated in the bulk or only partially solvated at the surface of aqueous solutions and aerosols [77] [78]. The propensity of nitrate ion for the surface or the bulk of an aqueous solution is still a question under active discussion [61, 62, 59]. The symmetry breaking for the ion here to be studied in bulk aqueous solution - could provide a useful spectroscopic probe to identify the nitrate ion in different water environments.

In the remainder of this chapter, we will examine the existence of such sym-

metry broken states of a nitrate anion in water using QM/MM simulations. Indeed, the QM treatment of the solute anion allows us to follow the changes of the chemical nature of the NO bonds and the charge distribution to characterize the nitrate ion's instantaneous state in the fluctuating water environment. While the ion's spectroscopy is not itself studied here, the present results should prove useful in future studies of the splitting of the asymmetric stretch.

In the next section 4.2, we will describe the QM/MM set up we have employed. Subsequently (section 4.3) we will discuss the probes of nitrate symmetry breaking and the use of nitrate ion charges and bond orders to define useful "chemical" states for the analysis. Next, we introduce new coordinates used to study the symmetry breaking of the ions internal charge distribution and bonding character (section 4.4). In section 4.5 we perform a kinetic analysis on the system to characterize the dynamics of the symmetry broken states. A discussion of some mechanistic aspects of the symmetry breaking (section 4.6) is followed by concluding remarks (section 4.7).

## 4.2 The QM/MM division

Since the symmetry breaking must involve changes in the internal electronic state of the nitrate ion, it is necessary for the ion itself to be treated at the QM level. For computational time reasons, as many as possible of the surrounding water molecules should be treated at the MD level, and for this purpose we employ the TIP4P model, which correctly reproduces the structural and dynamical properties of bulk water ([74]). The key issue of whether the water molecules in the vicinity of the ion require a QM treatment is that of charge transfer between the nitrate and the water molecules. If the extent of this phenomenon is significant, it can have large consequences on the nitrate atomic charge densities, and therefore have a significant influence on the mechanism of symmetry breaking. Accordingly, we would also have to treat the water molecules next to the nitrate at the QM level. Fortunately, Ramesh *et al* [52] have shown that the charge transfer between nitrate and water is small and is even smaller than between two water molecules (figure 4.2), and is close to that between  $Br^-$  and water.

This small charge transfer supports our choice to restrict the QM region to  $NO_3^-$ . This restriction is also supported from the point of view of the water. The charge transfer for chloride ion is much stronger than for the nitrate and bromide ions [52], and yet its neglect for  $Cl^-$  in water yields good results on structural and dynamical properties [16].

The simulation conditions (NVE, 300K, etc.) are the same as those employed previously in section 3.1 and in Appendix (B). The details of the QM treatment are given in section 3.1.

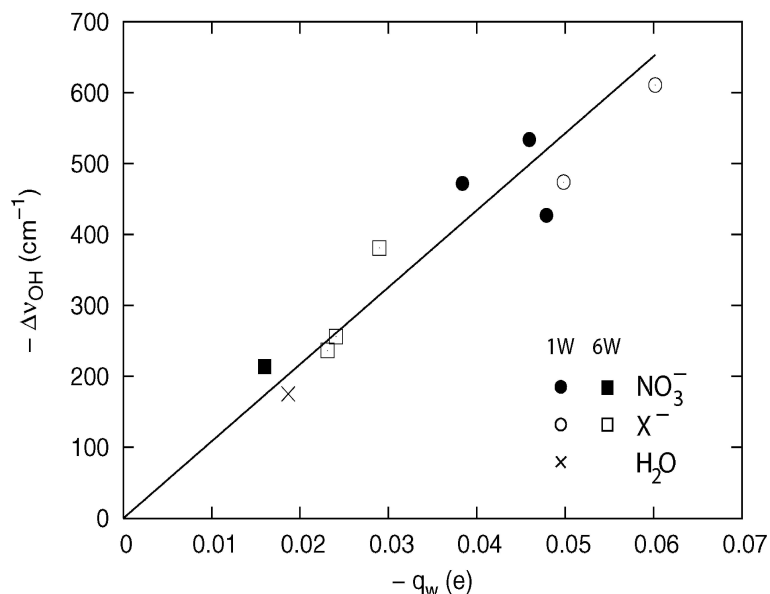


FIG. 4.2 – Plot for anion-water  $A^-.nH_2O$  complexes,  $n=1$  and 6 correlating two H-bond descriptors, the charge transferred to the water molecule ( $q_w$  on the x axis) and the vibrational red-shift of the H-bonded water molecule OH stretch (on the y axis) [52]. On the plot, full symbols correspond to  $\text{NO}_3^-$ , empty ones to different halides, the cross is for pure water. For the  $\text{NO}_3^-.6H_2O$  complex the charge transferred to water molecules is lower than between 2 water molecules.

### 4.3 Probes of nitrate symmetry breaking

In this section, we will be concerned with determining which of the coordinates or properties of the nitrate ion is the best choice to observe and characterize the symmetry breaking in aqueous solution.

We begin the discussion with a preliminary identification, following [52], of several different electronic “states” of the anion, with different internal bond length and charge distributions, shown in figure 4.3. In this figure, State 0 is the standard symmetric representation for the isolated ion, where each NO bond has the same bond length, with the bond order (BO) equal to 1.3. The negative charge is delocalized over the three oxygens.

State 1 is the opposite, limiting asymmetric situation, where complete bond localization has occurred : one of the NO bonds is now a double bond with  $\text{BO}=2$ ,

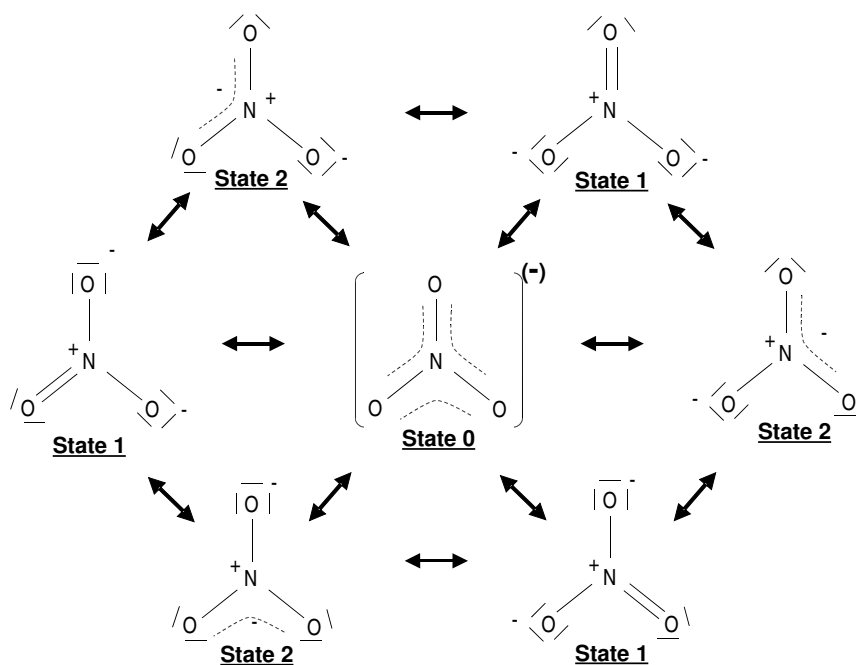


FIG. 4.3 – The three nitrate ion states and the connections between them.

while the remaining two NO bonds are single, with  $BO=1$ ; in the double bond, the formal charge on the oxygen is 0, while it is -1 on each of the two singly bonded oxygens, i.e. there is negative charge localization on the latter oxygens. There are obviously two further symmetry-related structures for the ion in state 1, shown in Fig. 4.3. In a standard simplified description, the symmetric State 0 would be represented as the resonant contribution of the three symmetry-related versions of State 1. Equivalently, one could say that the resonance present in State 0 is completely broken in State 1.

Finally, State 2 in Fig. 4.3 has an intermediate asymmetric structure, in which there is negative charge localization on a single, singly-bonded oxygen, whereas the negative charge is delocalized for the remaining two oxygens in the anion, each involved in a partial double bond of  $BO\ 1.5$ . This state would be represented by resonance between two, rather than three, of the symmetry-related structures corresponding to State 1. The full resonance present in State 0 is only partially broken in State 2.



In the case of symmetric solvation of the anion by the surrounding water molecules, one would expect to observe the bond lengths, bond orders and charge distributions corresponding to State 0. On the other hand, if the instantaneous solvent arrangement corresponded to strong solvation (i.e. H-bonding) of the top oxygen in the bottom left portion of Fig 4.3 and weak solvation of the other two oxygens, one might observe State 2, with its distribution of the bond lengths, etc. If however the solvation of all three nitrate oxygens were sufficiently strong, one might observe State 1, with its internal distribution. Of course, the discussion just given has used extremes, for simplicity. In order to observe for example State 1, the solvation of each oxygen would have to be strong enough to overcome the loss of the resonance stabilization present in State 0.

A previous study [52] for nitrate in small water clusters, including those expected to be reasonable mimics of the ion with its first hydration shell in solution, strongly suggests that these extremes will not occur in aqueous solution. Nonetheless, the present discussion helps to provide a perspective on the symmetry breaking, and emphasizes that there are three obvious candidates for the best nitrate quantity to clearly reveal it. These candidates are all readily accessible via the QM/MM simulation : the bond length, which is the most straightforward, the oxygen charges (via the Mulliken charges [79, 80, 81, 82]) and the bond order [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. The capacity of these quantities to represent the symmetry breaking without being dominated by obscuring noise will be determinant in our choice. We have conducted simulations for all three of these quantities, and the results are shown in Figs 4.4-4.6, in which the nitrate ion in both the gas and aqueous phases is examined. The gas phase simulations were performed via a QM/MM simulation in conditions similar to those employed in section 3.1 (with no water molecules here), after a 50 ps equilibration run at 300 K.

Figure 4.4 shows the results for the NO bond length. The solution results do not clearly display any symmetry breaking, and indeed these and the gas phase results indicate that the vibrational amplitude for the bonds is sufficiently large as to obscure any such effects. We therefore pass to the other two candidates. Figures 4.5 and 4.6 indicate clearly that the solvent-induced changes in the bond orders and charges are visible despite the vibrations. (The details concerning their calculation will be given in section 4.3.1). While the comparison between the gas phase and solution results in each of the figures shows that the nitrate vibrations

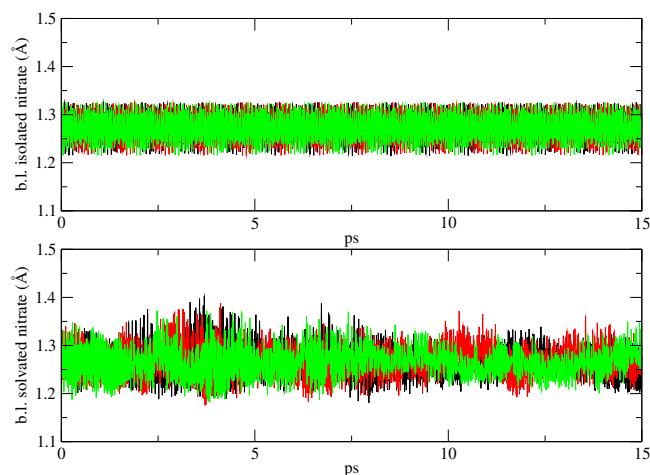


FIG. 4.4 – NO bond lengths for nitrate ion in time ; upper panel for the isolated anion and lower panel for the anion in water. Symmetry breaking in solution is difficult to observe ; the vibration amplitude is too large.

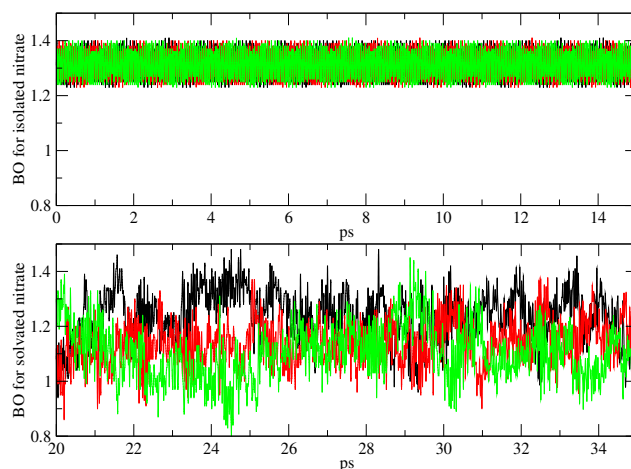


FIG. 4.5 – NO Bond Order versus time for nitrate in gas phase (upper panel) and in aqueous solution (lower panel). Symmetry breaking is observable : the distinction between each oxygen is easier than in the bond length case (Fig. 4.4)

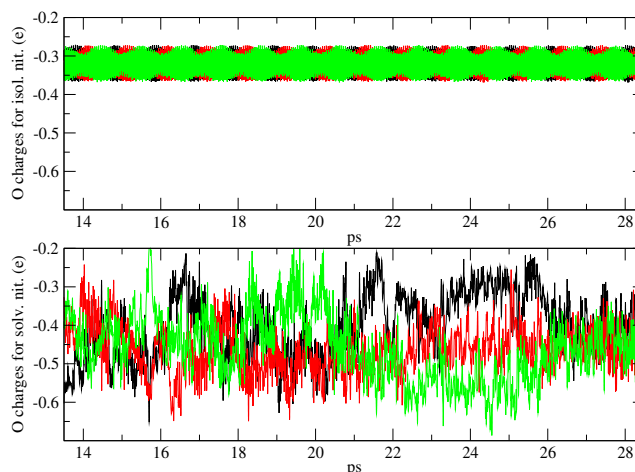


FIG. 4.6 – Oxygen charges versus time for nitrate in gas phase (upper panel) and in aqueous solution (lower panel). Symmetry breaking is clearly observable, as in the case of the NO bond order (Fig. 4.5).

have a slight influence on the BOs and the charges, this influence is less important than the solvent-induced symmetry breaking for these two coordinates.

In order to obtain further insight on the response of the charges and bond orders to the vibrations of a nitrate surrounded by waters, we display in Fig 4.7 the power spectrum of both quantities from the simulations.

The response of these quantities is very different. The bond order spectrum has two large peaks at  $734\text{ cm}^{-1}$  (in-plane bend),  $1100\text{ cm}^{-1}$  (symmetric stretch) and a very small peak at  $1440\text{ cm}^{-1}$  (asymmetric stretch), while the charge spectrum shows just one peak at the asymmetric stretch frequency  $1440\text{ cm}^{-1}$ . The charges are sensitive to the asymmetric vibration, whereas the bond order is most sensitive to other vibrational modes. The results motivate our choice to use both the bond order and charges in order to access the symmetry breaking for nitrate in water.

In the following, we present some discussion of the calculations for the charges and bond orders. We then discuss some important considerations of a bond order 'coordinate', before determining the criterion we use to represent the different states of the nitrate during the simulations.

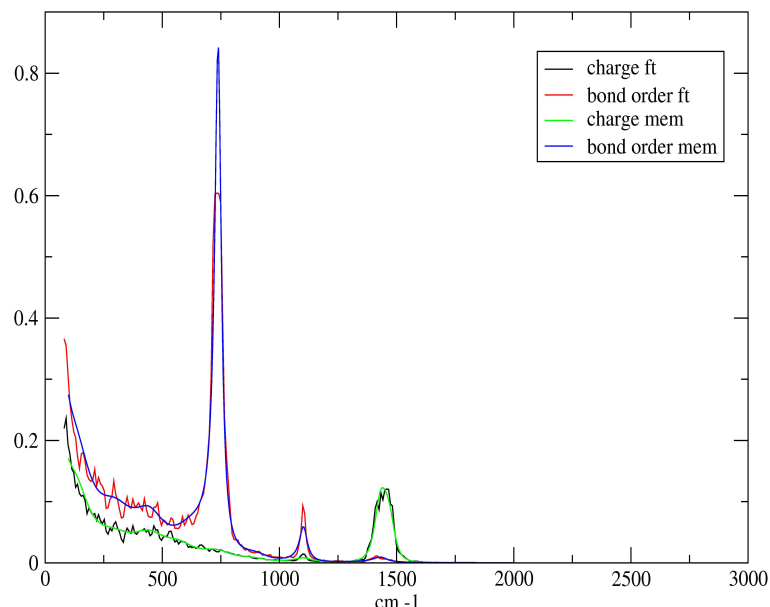


FIG. 4.7 – Power spectrum of a nitrate ion in water applied on the two coordinates, bond order and charges (two methods are used, ft : Fourier transform, mem : maximum entropy method [90]).

### 4.3.1 Charges and Bond Order

We have selected the relative simple Mulliken population analysis [79, 80, 81, 82] to extract two charge and bond order 'coordinates'. There are however some limitations for such an analysis. Mulliken populations are sensitive to the basis set, particularly as the basis set is enlarged to higher accuracy [91]. They can also have difficulty in giving a correct picture of the charge/bond order distribution in compounds having significant ionic bond character [91]. For example, in studies of various organic and inorganic lithium compounds, the Mulliken charge on lithium differs from that expected by other criteria [92]. However nitrate does not seem to present a problem for the charges we extract, indeed our results are in reasonable agreement with those calculated via the Natural Population Analysis of Ramesh et al ([52]).

From the QM/MM simulation, we obtain the bond order of each QM bond,

i.e. all  $N - O_i$  bonds. This bond order is defined as [93]

$$B_{kk_0} = \sum_{\mu \in k} \sum_{\nu \in k_0} P_{\mu\nu}^2 \quad (4.1)$$

Here  $B_{kk_0}$  is the bond order between atoms  $k$  and  $k_0$ ,  $P$  is the density matrix,  $\mu$  and  $\nu$  are basis functions of the considered basis set defined in section 3.1.

Because of the limitations of the Mulliken populations mentioned above, there is some lack of accuracy for the bond order related to the assignment of the double or single bond character. Thus, a “real” double bond can have a bond order different from 2.0. As an example, we performed a single point calculation of  $O_2$  in vacuum (RHF [66], Double Zeta diffuse and polarization function) and found that the bond order was 1.628, far from the 2.0 value expected in the classical concept of the double bond. (In contrast, the bond order calculation based on the natural population analysis [91] using the same condition gives approximately 2.0.)

Hence, it is not possible to obtain the absolute character of a given bond from its bond order; one can however tell if one bond has a greater higher double bond character than another one, but not if it is a “real” double bond. This situation suffices for present purposes, because we will only use the bond order to give a relative perception of the bond character of one bond compared to another one within the same calculation.

We should also note before proceeding that for charges and bond orders, an offset appears compared to the gas phase values. For example the bond order sum for the nitrate ion in the gas phase is approximately equal to 4.0, but in solution the sum of the three bond orders has a distribution centered on 3.5. This offset results in more negative charges and to more “single bond” character for the ion in solution. This trend makes some sense, since water molecules attract nitrate electrons and polarize the N-O bonds (recall that charge transfer from the nitrate to the water molecules is impossible at the present QM/MM level of description).

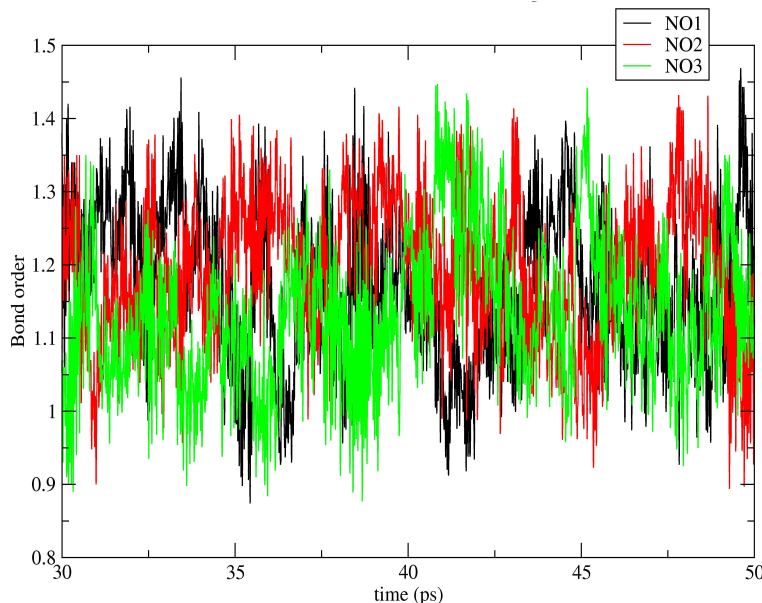


FIG. 4.8 – Bond order evolution in time of each of nitrate’s NO bonds.

## 4.4 First step of the analysis : new coordinates

The simulated evolution of the bond order for the NO bonds of nitrate in water is displayed in Fig. 4.8. In order to get a clearer view of the evolution of the system, we will use a different set of ‘coordinates’ than the bond orders themselves. We first define the instantaneous mean value of the bond order  $\langle B_{NO} \rangle = 1/3 \sum_i^3 B_{NO_i}$  and then define the variance  $\delta$  as the different between each bond order  $B_{NO_i}$  from that the instantaneous mean value :

$$\delta = \sum_{i=1}^3 |B_{NO_i} - \langle B_{NO} \rangle| \quad (4.2)$$

The  $\delta$  value allows us to distinguish between the symmetric and the asymmetric states (state 0 and states 1, 2 respectively ; see Fig. 4.3). Low values of  $\delta$  represent the symmetric state (the bond orders are close to each other, so the N-O bonds are equivalent), whereas high values of  $\delta$  represent asymmetric states (the bond orders are significantly different from each other). Then, in order to characterize the two different asymmetric states 1 and 2, we introduce a “sign” parameter as follows. For state 1, characterized by two weaker bonds and one stronger bond,

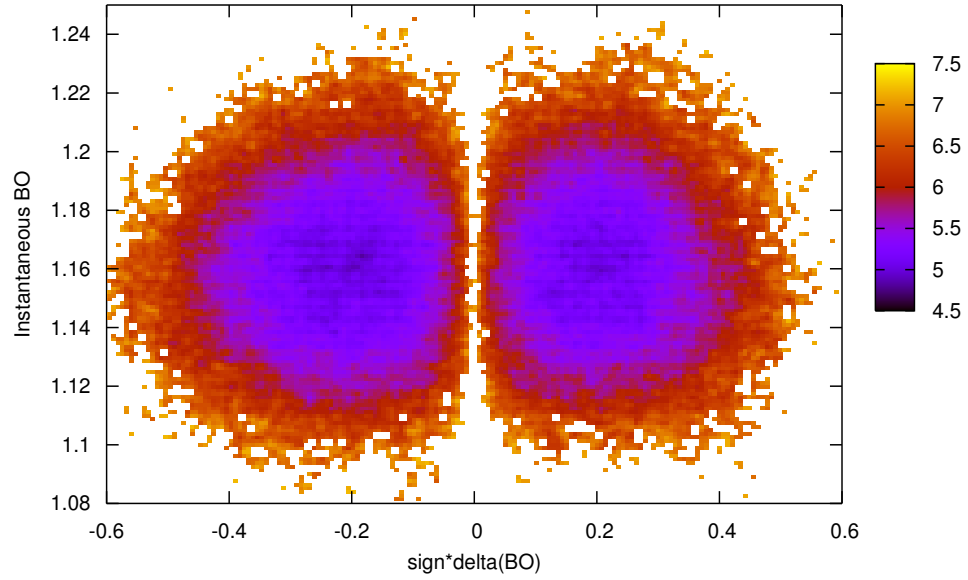


FIG. 4.9 – Free energy surface  $(x,y,z)=(sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle, -0.595 * \ln(P(sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle)))$  (the x value is the product of the sign and the  $\delta$  functions). The left well corresponds to state 1, while the one on the right corresponds to state 2.

if

$$\begin{cases} B_{NO_i} < \langle B_{NO} \rangle \\ B_{NO_j} < \langle B_{NO} \rangle \text{ } sign = -1, \text{ State 1} \\ B_{NO_k} > \langle B_{NO} \rangle \end{cases} \quad (4.3)$$

while for state 2, with two stronger bonds and one weaker bond,

if

$$\begin{cases} B_{NO_i} > \langle B_{NO} \rangle \\ B_{NO_j} > \langle B_{NO} \rangle \text{ } sign = 1, \text{ State 2} \\ B_{NO_k} < \langle B_{NO} \rangle \end{cases} \quad (4.4)$$

These criteria can be easily adapted to the oxygen charge coordinates, with the state 1 defined by two high magnitude charges and one low magnitude charge, and the state 2 defined by one large magnitude charge and two low magnitude charges.

We have used the coordinates introduced above, and extracted states popula-

tion associated with the  $sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle$  coordinates during our simulations. In order to plot the free energy surface (in kcal/mol), we take the negative logarithm of the populations ( $P(sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle)$ ) and we display the surface  $sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle, -0.595 \ln(P(sign * \delta, \langle B_{NO} \rangle))$  in Fig 4.9. With the sign coefficient of eqs. 4.3 and 4.4, the two 'wells' have approximately the same shape and their minima are positioned symmetrically with respect to the origin of the  $sign * \delta$  axis.

In addition, we have calculated the populations of the states defined in eqs. 4.3 and 4.4. The ratio of these populations is the same (within the error bars) whatever the number of steps of the simulation (e.g., for 80, 120 and 175 ps) we consider :

$$\frac{[1]_{bo}}{[2]_{bo}} \approx 1.15 \pm 0.05 \quad (4.5)$$

with 350000 points over 175 ps. The ratio, which corresponds to an equilibrium constant between the two asymmetric states, is slightly in favor of the state 1.

At this point we must clarify several aspects concerning the validity of the  $(sign * \delta, B_{NO})$  Fig. 4.9. The "sign" coefficient which allowed the separation of the two wells, is designed in order to extract the two states 1 and 2. Therefore it can artificially split instantaneous configurations of the nitrate ion due to fluctuations around the symmetric state 0 into the two different states 1 and 2. But in such a case, the "sign" criterion of selecting a given state is symmetric, i. e. the chances to have two smaller or two larger  $B_{NO_i}$  values compared to the average  $B_{NO}$  at a given time are strictly equal. Thus, any arbitrary splitting of the symmetric state 0 into the two different states 1 and 2 will give an equal contribution to the populations of each of those states (if we have enough statistics), and will not distort the relative populations of states 1 and 2.

The second and related issue is that there is no observable well for the symmetric state ( $\delta = 0$ ) in Fig. 4.9 ; this state does not have a measurable existence. However it should be remarked that a  $\delta$  strictly equal to 0 is very improbable, and then it is possible that the nitrate anion could present a symmetric character with slight differences in its bond order values. But we cannot detect this state itself via  $\delta$ . We will neglect this state for the majority of the rest of this study (we will justify this assumption in section 4.4.1), and treat the two asymmetric states 1 and 2 as the only states with a significant lifetime.



Returning to the main theme, we note that, according to the ratio eq. 4.5, the populations of states 1 and 2 are different. We can conclude that, from the point of view of the bond order coordinate, the solvent favors state 1 over state 2 for the nitrate anion and that to this extent symmetry breaking occurs for nitrate in water.

Finally we have performed similar calculations — with 350000 points over 175 picoseconds — using the charge coordinate, with equivalent results. State 1 is again favored by the solvent according to these charge coordinate calculations, with a population ratio

$$\frac{[1]_{chg}}{[2]_{chg}} \approx 1.20 \pm 0.1 \quad (4.6)$$

Thus, by both the NO bond order and oxygen charges, the water solvent breaks the geometric and charge symmetry of the nitrate ion, with state 1 of Fig. 4.3 being favored, in which the negative charges are the more localized. In the following, we will focus on the dynamics between the two asymmetric states 1 and 2.

#### 4.4.1 The state 0 issue

Before proceeding to the dynamic analysis exclusively in terms of states 1 and 2, in this section we justify in more detail that we can neglect the state 0 for the kinetic analysis and that its population does not distort the relative populations of states 1 and 2. Indeed, as we mentioned above (section 4.4) there is no well around the  $(0, 0)$  value in Fig. 4.9, but we can assume that if state 0 has a contribution, this must be close to the  $\delta = 0$  axis. Therefore in the following, we have artificially defined state 0 as all nitrate ion states where  $|\delta| < \delta_0$  and extract population ratios depending on the choice of  $\delta_0$ . The objective of the introduction of this artificial state 0 is to simulate the influence that a 'real' state 0 would have ; thus, this 'fake' state 0 must have properties we expect from a symmetrical nitrate ion state.

We report the population ratios  $[1]/[2]$ ,  $[1]/[0]$  and  $[2]/[0]$  in Fig. 4.10. We notice first that for  $\delta_0 < 0.2$  the ratio  $[1]/[2]$  stays within the error bars, for values greater than 0.2, the ratio  $[1]/[2]$  increases.

In figure 4.11, we report the one dimensional distribution of states 1 and 2, and we notice that  $\delta_0 = 0.2$  corresponds to the maximum of each peak. For  $\delta_0 > 0.2$ , the main contribution to the state 0 population comes from state 1 and 2 populations. Therefore the state 0 population does not present the properties of

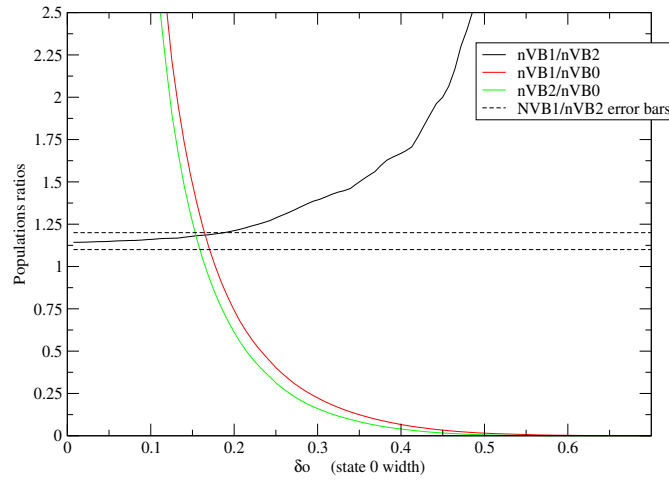


FIG. 4.10 – Evolution of the population ratios depending on the state 0 definition. In the figure we increase the width of the so-called state 0 and plot populations ratios depending on that width ( $-\delta-$ ).

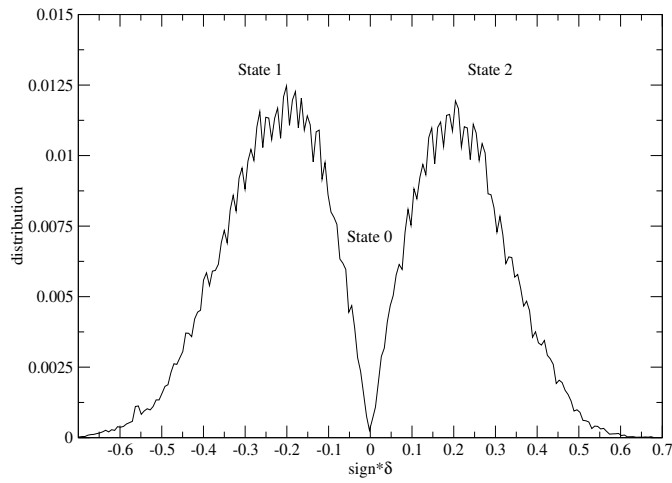


FIG. 4.11 – Projection of the 2D distribution of states 1 and 2 (Fig. 4.9) in one dimension.

a symmetric state population, and as a consequence the  $[1]/[2]$  ratio is change artificially and inappropriately.

Finally, since from Fig. 4.10 the population ratio stays within the error bars even when we introduce an artificial state 0 which is supposed to simulate the state 0 contribution, we can conclude that the 'real' state 0 does not have any significant contribution and therefore we can neglect its influence in the equilibrium constants determined in eqs. 4.6 and 4.5, as well as in the kinetic analysis which now follows.

## 4.5 Kinetic analysis

### 4.5.1 Bond Order Perspective

Figure 4.9 has the appearance of two wells for the states 1 and 2 in Fig. 4.3 in an effective free energy plot, and suggests that we can make a kinetic analysis of the populations. We apply the kinetic analysis on the populations we extracted with the set of new coordinates  $(\delta, \text{sign})$  introduced in section 4.4. Since we assume - as just justified in section 4.4.1 - that we can neglect the state 0 contribution in these populations, we can associate them with the real populations of states 1 and 2.

Our ultimate goal is to extract two rate constant  $k_{1 \rightarrow 2}$  and  $k_{2 \rightarrow 1}$  for the dynamics of the interconversion of states 1 and 2. It should be noted that it is not *a priori* obvious that this is possible. Just as was the case in earlier kinetic analysis studies in this thesis (e.g. sections 2.6.3 3.3.3), this extraction requires a concern for recrossing effects.

It has to be noted that the shape and the height of the barrier between the two wells of Fig. 4.9 is irrelevant for the kinetic study, and it does not correspond to those the real barrier between states 1 and 2. Indeed, this barrier is an artefact of the use of  $\delta, \text{sign}$  coordinates which are improper to model a free energy surface (the "sign" coordinate is boolean). Moreover the barrier only exists because the  $\delta = 0$  point is very improbable and this point is only one intermediate configuration between state 1 and 2.

The real barrier could allow recrossing events between these two states. In order to discover if there are recrossing effects and if so, how to take them into account, we have performed an initial study employing the two tolerance or excursion times  $t^* = 0$  and  $t^* = \infty$ . The choice of the time  $t^*$  corresponds to the situation where a trajectory crossing the defined state surface is counted as permanently leaving the state, i.e. there is an absorption condition such that there is no possible recrossing of the surface. On the other hand, the choice of the time  $t^* = \infty$  involves no such condition on the trajectories, and the dynamical evolution is therefore the natural one. The results for comparison of the population dynamics for these two choices is now discussed.

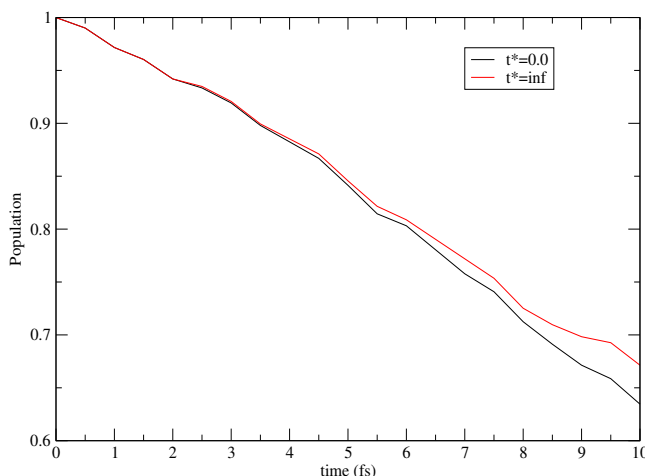


FIG. 4.12 – Decay of state 1 population at short time.

### 4.5.2 Recrossing events

The first indication of recrossing effects is revealed in Fig. 4.12, where we compare the decay of the state 1 population (with the initial condition that it is unity) for  $t^* = 0$  and  $t^* = \infty$  at short time scales. For the former choice, recrossing events are forbidden while they are allowed for the latter choice. The difference in the decays evident in Fig 4.12 indicates that the system is recrossing quickly between the two states, i.e. recrossing has a non-negligible effect.

A second indication of significant recrossing effects is provided by Fig. 4.13, which displays the decays of the populations (each with initial condition unity) of the two states 1 and 2, subject to the  $t^* = 0$  restriction. For each state, a two exponential, rather than single exponential, behavior is seen (most evident for state 1). This is symptomatic of the presence of two different phenomena involved in the population decay. We will argue below that these two phenomena are the chemical reaction from one antisymmetric state to another, and the NO bond vibration. For state 2 the two exponential behavior is less evident because of the lower stability of state 2 (state 1 is favored as we showed in section 4.4). Therefore state 2 would be more sensitive to the vibration effects and its decay of population in Fig. 4.13 would represent mainly this phenomenon, obscuring the chemical decay.

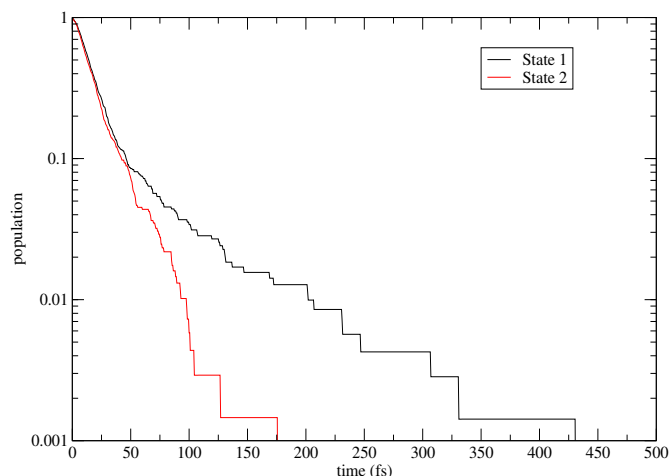


FIG. 4.13 – Decay of population for state 1 and state 2 with  $t^*=0$ .

A plausible source of the recrossing - as already just implied - is the nonreactive phenomenon of NO bond vibration. We have noted earlier in section 4.3 that the bond length changes related to symmetry breaking are smaller than the NO vibrational amplitudes, and this can influence the bond order coordinate we are using here. Stated alternately, there can be rapid recrossings between states 1 and 2 induced by the NO bond vibrations occurring on a time scale shorter than the real interconversion times between the states. In the next section, we investigate this possibility.

### 4.5.3 A different excursion time choice

According to the hypothesis just advanced and to the sensitivity of the bond order to the symmetric stretch vibration displayed in the spectrum in Fig. 4.7, the recrossing is most probably due to the NO bond symmetric stretch vibration. In this view, the vibration is 'hiding' the more fundamental kinetic symmetry breaking, and we should avoid counting the recrossing coming from this vibrational source.

In order to do so, we have adopted an excursion time of 22.0 fs, which is approximately the NO bond symmetric stretch vibration period. With this choice,

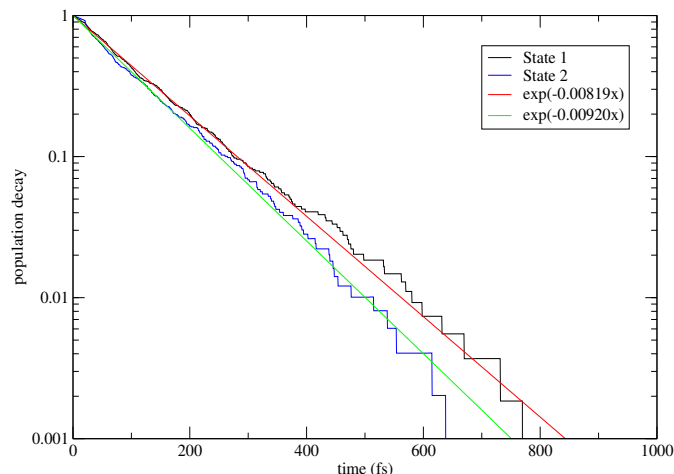


FIG. 4.14 – Decay of stable state 1 and 2 populations ( $\delta(t) > 0.05$ ) with the choice  $t^* = 22.0 fs$  for the bond order coordinate.

we are anticipating that the symmetric vibration period is fast compared to the chemical reaction between the two states. In this case, the excursion time is on the one hand slow enough to not take into account the recrossing induced by vibration and on the other hand is fast enough to not allow real reverse reactions between the state 2 and the state 1 to contribute to the population decays. In addition, in order to further suppress very short time recrossing effects, we follow our procedures in the Stable States Picture residence time sections 2.6.3 and 3.3.3 and have used a more stable definition for the two states. In particular, if  $\delta(t) < 0.05$ , we consider that the system still belongs to the last state it was in.

The resulting population decays for states 1 and 2 are shown in Fig. 4.14, together with a mono-exponential fit for each decay. The rate constants determined from these fits are

$$k_{1 \rightarrow 2} = 0.0082 fs^{-1}; k_{2 \rightarrow 1} = 0.0092 fs^{-1} \quad (4.7)$$

Equivalently, the characteristic times to go from one state to another are

$$\tau_{1 \rightarrow 2} \approx 0.12 ps; \tau_{2 \rightarrow 1} \approx 0.10 ps \quad (4.8)$$

We remark that while these characteristic times are about 5 to 6 times the NO vibrational period they are extremely short compared to those for typical thermally activated chemical reactions.

The ratio of the forward and reverse rate constants gives the equilibrium constant

$$K^{b.o.} = \frac{k_{2 \rightarrow 1}}{k_{1 \rightarrow 2}} \approx 1.123 \quad (4.9)$$

which is close to the equilibrium constant estimate eq. 4.5 based on the static populations of the two states.

#### 4.5.4 Kinetic analysis to equilibrium populations

Another examination of the kinetic aspects can be performed by monitoring the time evolution of the populations of states 1 and 2 under the initial condition of no population in state 2, and with no restraints on the dynamics (i.e.  $t^* = \infty$ ). Similarly the evolution of the state 1 and 2 populations can be monitored with the initial condition that only state 2 is present initially. Figure 4.15 displays these four evolutions, corresponding to the decay of one population and the rise of the other. The first notable feature is that the state 1 decay and the state 1 rise appropriately tend to the same value, the equilibrium value of the population of state 1, and the corresponding behavior is also observed for state 2.

Next, the population dynamics involves the sum of the two rate constants, since the kinetic evolution of the populations should follow the equation

$$Pop_i(t) = Pop_i(\infty) + (1 - Pop_i(\infty)) * \exp -(k_{1 \rightarrow 2} + k_{2 \rightarrow 1}) * t \quad (4.10)$$

for the decay of a population, while the rise of population is given by

$$Pop_i(t) = Pop_i(\infty) * \exp -(k_{1 \rightarrow 2} + k_{2 \rightarrow 1}) * t - Pop_i(\infty) \quad (4.11)$$

From the fits of eqs. 4.10 and 4.11 to the population evolutions in Fig. 4.15, we can extract both of the rate constants as well as the equilibrium constant value.

In this fashion, we find from Fig. 4.15 that the rate constant sum is

$$k_{1 \rightarrow 2} + k_{2 \rightarrow 1} \approx 0.018 \pm 0.0005 f s^{-1} \quad (4.12)$$



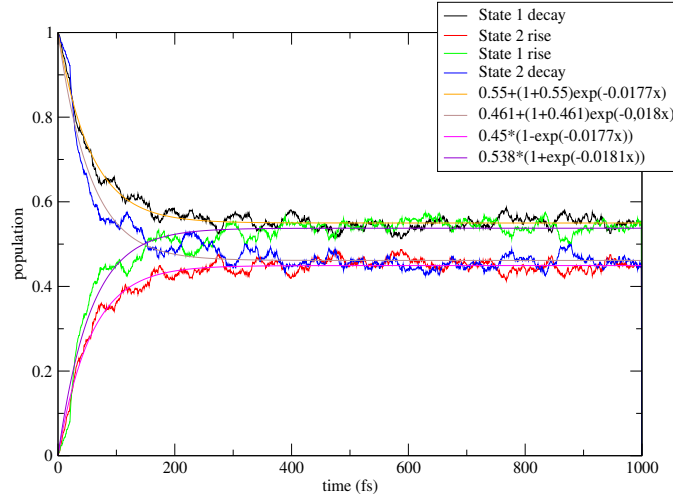


FIG. 4.15 – Decay and Rise of states population for  $t^* = \infty$  for bond order coordinate.

and that the ratio of the long time populations is the equilibrium constant

$$\frac{[1]}{[2]} = \frac{0.54}{0.46} \approx 1.17 \pm 0.05 \quad (4.13)$$

From these two equations, the rate constants are then

$$k_{1 \rightarrow 2} \approx 0.0083 \pm 0.0005 \text{ fs}^{-1}; k_{2 \rightarrow 1} \approx 0.0097 \pm 0.0005 \text{ fs}^{-1} \quad (4.14)$$

These rate constants correspond to the rate constants we calculated in the previous section in eq. 4.7, and the equilibrium constant K, eq. 4.13, is not far from that found at eq. 4.9.

We conclude from the consistency of the rate constants and equilibrium constant found here compared to the differently found the results of section 4.5.3 found by a different procedure that the NO vibration is indeed responsible for the short time recrossing effects, and that the use of an excursion time associated with that vibration is a proper way to extract the kinetic parameters for the interconversion of the states 1 and 2.

### 4.5.5 Charge perspective on the dynamics

Since a charge analysis gave the same results as a bond order analysis for the static population results in section 4.4, we now undertake an analysis of the kinetics from the charge point of view to complement the bond order perspective just presented. Thus, in the same fashion as for the bond order perspective, we associate the two populations extracted from the *sign* coordinate (defined in section 4.4) with real states 1 and 2.

For the bond order kinetic analysis in section 4.5.4, we needed to introduce a tolerance or recursion time associated with the NO bond symmetric stretch vibration. However, as we have seen in Fig. 4.7 for the power spectrum of the nitrate ion, the charges and bond orders do not respond in the same way to different nitrate vibrational modes. In particular, Fig. 4.7 indicates that the charges are most sensitive to the asymmetric stretching vibration ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), and thus we need to use a recursion time charges  $t_{charges}^* = 16\text{ fs}$ , associated with the period of this vibration; Note that this choice is a shorter recursion time than that employed for the bond order kinetic analysis ( $t_{b.o.}^* = 22.0\text{ fs}$ ). In the same fashion as in section 4.5.4, here if  $\delta(t) < 0.05$ , we consider that the system still belongs to the last state it was in.

We first present in Fig 4.16 the charge analysis analogue of the mono-exponential state decay Fig. 4.14 in the bond order perspective. The extracted rate constants

$$k_{1\rightarrow 2} = 0.0079 \pm 0.0005\text{ fs}^{-1}; k_{2\rightarrow 1} = 0.0111 \pm 0.0005\text{ fs}^{-1} \quad (4.15)$$

are similar, but not identical, to those obtained in eqs. 4.7-4.14 from the bond order analysis.

With these two rate constants, we find the equilibrium constant value

$$K^{charges} = \frac{k_{2\rightarrow 1}}{k_{1\rightarrow 2}} \approx 1.40 \pm 0.1 \quad (4.16)$$

This is about 30% larger than the equilibrium constant eq. 4.9 extracted in a similar fashion via the bond order analysis. Nonetheless, the conclusion that state 1 is favored over state 2 remains the same.

Finally, Fig. 4.17 presents the charge analysis analogue of the bond order kinetic analysis in Fig. 4.15, i.e., for the decay and rise of the state populations, with no imposed recursion time, when the initial population is either all state 1 or all

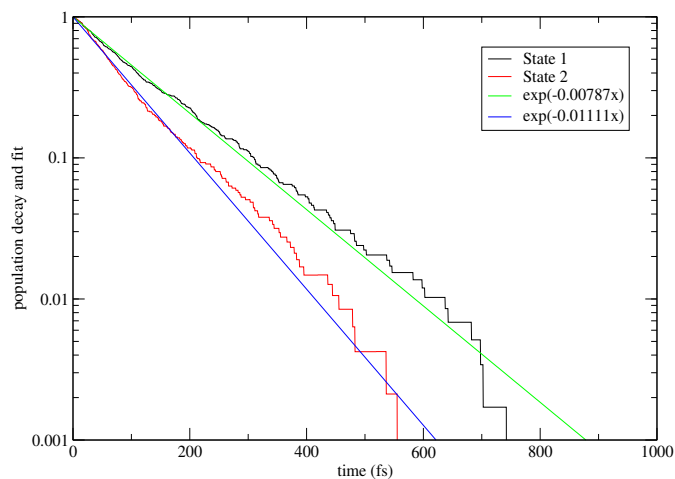


FIG. 4.16 – Decay of the populations of states 1 and 2 defined in the charge coordinates perspective with  $t^* = 16.0$  ps excursion time.

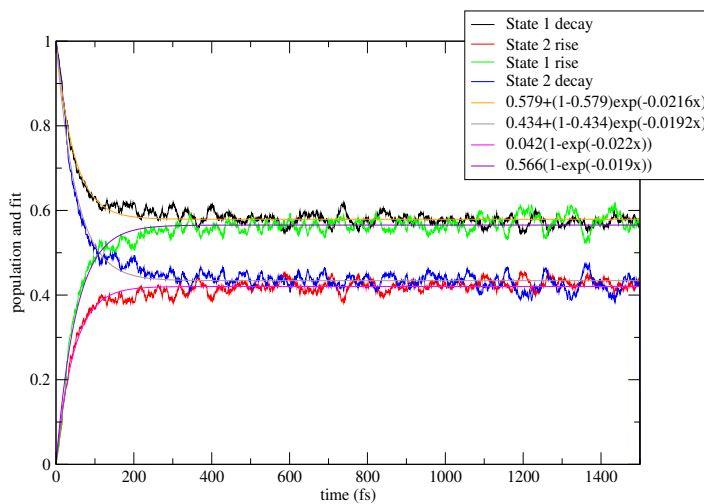


FIG. 4.17 – Decay of the populations of states 1 and 2 defined in the charge coordinates with  $t^* = \infty$  excursion time(free relaxation).

state 2. These kinetics results are again analyzed with the aid of eqs. 4.104.11.

$$(k_{1\rightarrow 2} + k_{2\rightarrow 1}) \approx 0.0200 \pm 0.001 \text{ fs}^{-1} \quad (4.17)$$

$$k_{1\rightarrow 2} \approx 0.0086 \pm 0.0005 \text{ fs}^{-1}; k_{2\rightarrow 1} \approx 0.0124 \pm 0.0005 \text{ fs}^{-1} \quad (4.18)$$

which is consistent with the previous rate constants in eqs. 4.7, 4.14 and 4.15.

The equilibrium constant extracted from the ratio of long time populations in Fig. 4.17 is

$$\frac{[1]}{[2]} = \frac{0.57}{0.43} \approx 1.32 \pm 0.1 \quad (4.19)$$

which is again consistent with the results of eqs. 4.9, 4.13 and 4.16 and favors state 1 over state 2.

If we compare the equilibrium constant results for the bond order perspective (eqs. 4.9 and 4.13) and for the charge coordinate perspective (eqs. 4.16 and 4.19), we notice that, of the two perspectives, the charge analysis gives a higher ratio of state 1 compared to state 2 than does the bond order analysis. While the conclusion that state 1 is favored compared to state 2 is consistent between the two perspectives, the degree of that favoring differs, and the equilibrium constant depends on precise state definition.

In fact, this noticeable but not extreme sensitivity may not be so surprising when the very rapid interconversion times ( $\sim 100$  fs) between the states is considered. From a chemical reaction perspective, such rapid interconversion times indicate a small effective barrier and not very deep effective wells for the reactant and product. Small changes in the state definitions will lead to changes in the rate constants and equilibrium constant, because the populations are not negligible near the barrier top. For a much slower interconversion with a high effective barrier and deep wells, the populations are negligible near the barrier top and small changes in the definitions of the states have no consequence.

Nonetheless it is of interest to try to understand why the charge perspective leads to the greater favoring of state 1 over state 2 than does the bond order perspective. In this connection, we observe : first, that from Fig. 4.3 state 1 has a greater charge localization on the oxygens than does state 2 ; second, that Fig. 4.7 shows that the charge coordinate responds most strongly to the nitrate anti-symmetric stretch, which experimentally is the strongest signature of symmetry breaking ; and third, that the interaction with the surrounding water molecules

(which must be the origin of the symmetry breaking) is most strongly with the oxygens of the nitrate. These three features suggest that, compared to the bond order perspective - which focusses on the NO distances - the charge perspective should be expected to be the more sensitive to the solvent's preference for state 1 compared to state 2. That the bond order perspective also indicates a preference, albeit a weaker one, for state 1 over state 2 is a reflection of the fact that obviously the bond order and charge distribution are strongly coupled coordinates by the Born-Oppenheimer approximation.

## 4.6 Solvent mechanistic aspects of the symmetry breaking

In the preceding sections of this Chapter, we have established that the surrounding water solvent induces a symmetry breaking for the nitrate anion : The states 1 and 2 in Fig. 4.3 are present for the hydrated ion, with state 1 being favored. Although these states rapidly interconvert, they have a kinetic identity, i.e. their populations can be properly considered as 'reactant' and 'product' in a traditional kinetic scheme.

The question naturally arises to the molecular level mechanism of this symmetry breaking. We have not yet succeeded in completely answering this question, in part due to the fact that our bond order and charge definitions deal with 'global' aspects of the bond and charge distribution within the ion. Thus, state 1 has more charge localization on the nitrate oxygen atoms, than does state 2, and state 1 has more full double bond character than does state 2. But our charge and bond order definitions do not specify on which  $NO_3^-$  oxygen atom(s) the negative charge is localized or which  $N - O_{NO_3^-}^i$  bond possess the double bond character. This lack of specificity hampers the investigation of the detailed molecular dynamical character of the symmetry breaking.

We can however provide some plausible molecular interpretations based on the structural and dynamical analyses available from Chap. 3. First, we consider the finding in the present chapter that state 1 in Fig. 4.3 is the most favored structure. State 1 is the most charge-localized state, with full negative charges on two of the oxygen atoms of the nitrate in the idealized representation Fig. 4.3. This situation would presumably be favored by increased H-bonding by the solvent waters for those two oxygens. Some support for this image can be given by recalling from Table 3.2 of section 3.2.3 that the average coordination number for an individual oxygen  $n_{O_{NO_3^-}H} \approx 2.7$  3.2.3. Then there are approximately 8 H-bonds between the nitrate ion and the surrounding waters, a number which is in agreement with simple assignment of one H-bond per electron pair in the Lewis structure Fig. 4.3 for state 1. Thus, the distribution of the 8 water H-bonding hydrogen is probably 3 H-bonds each on the two different  $O_{NO_3^-}$  and 2 H-bonds on the remaining nitrate oxygen. In this arrangement, the 3 water molecules assist in localizing negative charge and establishing the associated single NO bond character for each of two

$O_{NO_3^-}$  atoms of the nitrate ; at the remaining,  $O_{NO_3^-}$  with a lower number of H-bonds would have less negative charge and the associated NO bond would have more double bond character.

In contrast, the electronic configuration of state 2 in Fig. 4.3 is not consistent with 8 H-bonds between the nitrate ion and the surrounding waters. Indeed two  $O_{NO_3^-}$  atoms of this structure should be equally solvated/H-bonded while the last  $O_{NO_3^-}$  atom with a greater negative charge is presumably better hydrated. Therefore, the associated surrounding configuration would be 2 H-bonds on the two similar  $O_{NO_3^-}$  oxygens and 3 H-bonds for the remaining oxygen atom. This total of 7 H-bonds is inconsistent with the equilibrium value of 8 H-bonds the nitrate ion makes with water molecules.

The characteristic time (inverse rate constant) to go from one of the states 1 or 2 to the other is approximately 0.1 ps. The only other characteristic time for nitrate-system to which this is close is the continuous lifetime of the nitrate-water hydrogen bond lifetime  $\sim 0.2 \pm 0.1$  ps in Table 3.7 (by contrast, the intermittent and exchange H-bond lifetimes in that table are an order of magnitude longer). This suggests that the H-bond dynamics associated with the interconversion between the states 1 and 2 is definitely not that of complete breaking and making of the water H-bonds to the nitrate oxygens, but is rather associated with the shorter time scale, transient breaking and making of those H-bonds. Beyond this, it is difficult to say anything about the precise water motions involved, although one could certainly conceive of water motions which would change the environment from one favoring state 1 to one favoring state 2. A possible route of investigation here might be to attempt some sort of approximate normal mode analysis for the short time motions of the hydration shell of the nitrate ion, and to examine the correlations of those motions with the nitrate ion's bond order and charge distribution changes. This and the detailed study of the nitrate antisymmetric stretch's symmetry breaking (section 4.1) are left for the future.

## 4.7 Concluding remarks

In this chapter, we have studied the evolution of the charge and bonding distribution of the nitrate anion  $\text{NO}_3^-$  in water, with an aim of characterizing a symmetry breaking for the ion by the solvent. This study was made possible via a using a QM/MM simulation, in which the nitrate ion is treated at the QM level.

Appropriate coordinates and criteria to observe any symmetry breaking were found to be the nitrate oxygen charges or the bond order of the NO bonds, using a perspective based on the nitrate ion resonance structures 1 and 2 of Fig. 4.3, which differ in the degree of charge localization on the oxygens and the NO bonding pattern. A representation was found in which the states 1 and 2 appear as the reactant and product in a chemical reaction scheme. The static or time-averaged populations of these two states extracted via analysis with these coordinates are not equal, and we have concluded that the water solvent- induces a symmetry breaking in nitrate anion with favoring the more charge localized state 1. The degree of this favoring of state 1 is somewhat more pronounced when the charge coordinate analysis is used than when the bond coordinate is employed for the analysis. A representation was found in which the states 1 and 2.

We then pursued the chemical reaction view by calculating the dynamics of the interconversion between the two states via several different methodologies. The dynamic results confirm the validity of the reaction viewpoint, although the interconversion times are very short ( $\sim 0.1$  ps). They also confirm the favoring of state 1 noted above, with a slower conversion of state 1 to state 2 than for the reverse direction. A possible microscopic explanation in terms of hydrogen bonding has been given for the preference for state 1, and particular aspects of the hydrogen bond dynamics have been implicated in the dynamics of the interstate conversion.

Both coordinates used in these analyses have limitations. Thus, the charge coordinate is a global coordinate in the sense that it considers all three of the nitrate ion oxygens simultaneously and thus does not specify e.g. which two oxygens in the ion have the charge localization in state 1. Future work here will involve the search for coordinates which are more attuned to the local microscopic details of e.g. the charge distribution; these will allow a much clearer picture of the water H-bond rearrangements responsible for the dynamical symmetry breaking, and should be useful in the elucidation of the experimental nitrate antisymmetric



stretch symmetry breaking.

# Chapitre 5

## Conclusion

Nous avons effectué lors de ce travail de thèse un tour d’horizon des phénomènes impliqués dans l’hydratation des anions. Nous avons pris le parti de séparer cette étude en divers points en tâchant d’isoler des mécanismes précis selon le système étudié ou selon la méthode de simulation employée.

Dans la première partie, la comparaison entre les mécanismes d’hydratation du fluorure et de l’iodure, nous permet d’observer les répercussions de la taille (et de la polarisabilité) de l’anion sur l’eau grâce aux caractéristiques respectives des deux anions ( $F^-$  est petit et peu polarisable,  $I^-$  est grand et très polarisable). Au delà de cela, nous nous sommes attelés à comprendre, à travers la structure et la dynamique des molécules d’eau autour de ces deux halogénures, le mécanisme à la base des effets structurants et déstructurants. Notre approche structurale du problème nous a révélé le manque de précision de la définition classique des ions structurants et déstructurants. En effet, nos résultats montrent que le fluorure, classé comme structurant, déstructure les molécules d’eau de son voisinage à cause de la force de la liaison hydrogène  $F^- \cdots HOH$  qui attire les molécules d’eau hors de leur configuration régulière. L’iodure, classé comme déstructurant, renforce la structure de l’eau autour de lui car la liaison hydrogène  $I^- \cdots HOH$  est si faible que les molécules d’eau favorisent les liaisons hydrogènes  $H_2O \cdots HOH$ . La dynamique du solvant au voisinage des anions confirme les mesures des expériences de spectroscopie RMN et conforte la définition des structurants/déstructurants.  $F^-$  a un effet ralentisseur sur l’eau alors que  $I^-$  a un effet accélérateur. En appliquant le modèle étendu de saut aux

deux systèmes, nous avons remarqué que la fréquence de saut des liaisons hydrogènes avec le fluorure est très basse (dûe à la force de la liaison  $F^- \cdots HOH$ ) alors que celle des liaisons hydrogènes avec l'iodure est assez élevée (dûe à la faiblesse de la liaison  $I^- \cdots HOH$ ). De plus, comme le temps caractéristique de la réorientation du référentiel (réorientation de l'axe  $X-O$ ) est équivalent pour les deux systèmes, les deux contributions de saut sont à l'origine des comportements ralentisseurs/accélérateurs. Enfin le temps de résidence des molécules d'eau autour de  $F^-$  est long et celui autour de  $I^-$  est court ce qui conforte nos résultats.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux conséquences sur la structure et sur la dynamique de l'eau de l'existence de plusieurs sites accepteurs de liaisons hydrogènes sur un seul soluté. Pour cela, nous avons réalisé des simulations QM/MM du nitrate ( $NO_3^-$ ) dans l'eau sur lesquelles nous avons appliqué la même analyse que pour les halogénures afin de déterminer, par comparaison, l'influence des trois oxygènes du nitrate sur l'eau. Il faut noter que le traitement quantique du soluté nous permet d'avoir accès aux réarrangements électroniques du nitrate. De l'analyse structurale, nous avons tiré la confirmation du caractère déstructurant du nitrate, conforté dans la suite par la mesure des temps de résidence et de réorientation des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation. En appliquant le modèle étendu de saut, nous obtenons un très bon accord avec les expériences et les résultats précédents, mais de plus nous avons mis en évidence un phénomène propre au soluté polyatomique, le saut "interne" entre deux sites accepteurs du nitrate. La contribution de ce mécanisme accentue le caractère déstructurant de l'anion et pourrait se révéler plus important pour les grandes molécules.

A la différence des deux premières, dans la troisième partie nous nous sommes focalisés sur l'influence du solvant sur le soluté grâce au traitement quantique du nitrate. Des mesures de spectroscopie infrarouge ont révélé un élargissement du pic de vibration d'étirement antisymétrique du nitrate. Par l'entremise de coordonnées qui définissent deux états de symétrie différents, nous avons mesuré les populations de ces deux états. Ces deux valeurs - différentes - prouvent que l'eau induit une rupture de symétrie du nitrate. Enfin nous avons tâché de mettre en évidence la dynamique d'interconversion entre ces états. Outre l'accord qu'elle présente avec les résultats précédents - notamment la confirmation que l'état où les charges sont localisées est celui favorisé par le solvant - l'analyse de la dyna-

mique donne un temps d'interconversion très court qui semble lié aux fluctuations des liaisons hydrogènes.

Nous avons donc vu de multiples aspects des interactions entre l'eau et des solutés anioniques lors de ce travail, nous avons fait une étude complète dans les deux premières parties, où la taille et l'aspect polyatomique du soluté sont totalement abordés. En revanche la dernière partie pourrait être achevée par une revue plus détaillée des phénomènes et mécanismes impliqués, notamment en définissant plus précisément les états de symétrie du nitrate. Enfin nous pouvons imaginer d'autres caractéristiques à explorer plus profondément comme la polarisabilité ou la charge de l'anion. Néanmoins les concepts généraux que l'on a tirés de ces deux études peuvent a priori s'étendre assez facilement aux solutés similaires et peuvent donc servir de base à de prochaines études de nouveaux solutés (protéines, acides aminés...).



## Annexe A

# Les conséquences de l'hydratation des anions

Comme nous l'avons évoqué dans la section 2.1, les interactions entre ions (cations, anions) et l'eau sont primordiales dans bien des domaines et phénomènes de la nature. Par exemple dans l'évolution de la viscosité des solutions salines avec la concentration et la température, dans la mobilité des ions en solution [4] ou encore dans la sélectivité et le mécanisme de transport des ions à travers les membranes des protéines grâce aux canaux ioniques [1][2]. Dans cette section, nous développons quelques notions sur la sélectivité des canaux ioniques afin de donner une idée de la variété des domaines dans laquelle l'hydratation des halogénures peut jouer un rôle.

Il est nécessaire que les canaux cationiques soient très sélectifs, à cause notamment de la multitude de cations présents dans l'environnement biologique. Bien que la sélectivité des anions soit moins stricte, l'étude des canaux chlorures (nom générique des canaux anioniques) est fondamentale de part leur fonction dans l'organisme. En effet, ils permettent la stabilisation des charges de la membrane ou l'accompagnement du flux de proton dans diverses structures du corps. En particulier, la mucoviscidose, une maladie génétique très répandue, est la conséquence de la mutation du gène responsable du codage de la protéine CFTR (**cystic fibrosis transmembrane conductance regulator**), protéine chargée du transport des ions chlorures dans les cellules épithéliales. Le non transport des anions par la CFTR modifiée engendre un déficit de chlorures extracellulaires, ce

qui empêche une bonne hydratation du mucus et crée une hyperviscosité des sécrétions épithéliales causant les symptômes de la mucoviscidose. Le fonctionnement des canaux chlorures est le sujet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique.

Bien que la sélectivité des canaux chlorures soit faible, elle reste tout de même une étape importante dans le mécanisme de transport des anions à travers la membrane de la cellulaire. De plus, l'interaction entre la protéine et l'anion, mais aussi, l'interaction initiale entre l'anion et sa couche de solvation jouent un rôle dans ce phénomène.

Selon l'approche d'Eisenman [94], l'interaction entre le pore du canal ionique et l'anion ne tient compte que de deux paramètres : d'une part l'interaction électrostatique entre la protéine et l'anion et d'autre part la déshydratation de l'anion. Afin de transporter l'ion, le canal réalise une déshydratation partielle réduisant la taille du complexe, ce qui permet de transférer l'ion seul ou accompagné de peu de molécules d'eau. Pour cela les interactions entre l'anion et l'eau de la couche de solvation sont remplacées par celles des groupes polaires contenus dans les murs du pore du canal ionique [1].

L'étape de déshydratation est donc déterminante pour la sélectivité des ions transportés, en particulier si la stabilisation électrostatique due à la protéine est faible. Au contraire, si l'interaction protéine-anion est forte, la déshydratation n'est pas l'étape déterminante.

Dans l'exemple de la CFTR, l'énergie de déshydratation contrôle la perméabilité des anions [1], on peut donc en conclure que l'interaction entre le pore et l'anion est relativement faible. Cette considération permet de classer la séquence de sélectivité de la CFTR dans la catégorie à "champ de faible intensité" selon la classification d'Eisenman.

La séquence de perméabilité de la CFTR est [1],

$$SCN^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > I^- > ClO_4^- > F^- \quad (A.1)$$

et diffère grandement de la série d'Hofmeister dans l'éq.2.1 [6]. On peut donc s'interroger sur l'influence que l'hydratation particulière des caractères structurants et destructurants a sur la sélectivité des anions dans les canaux chlorures, ou même si celle-ci a une influence.

Généralement l'énergie de déshydratation est liée à des considérations struc-

turales, qui prennent appui sur la taille de l'anion. Les grands anions forment une première couche de solvation moins stable donc plus facile à enlever. Cependant, l'énergie de déshydratation n'est pas le seul élément de la solvation de l'anion que l'on doit considérer. En effet, si l'on reprend l'exemple de la CFTR, celle-ci montre une très faible perméabilité au  $ClO_4^-$  ([1]) qui a pourtant une faible énergie d'hydratation.

L'énergie d'hydratation ne semble donc pas être suffisante pour décrire la séquence de perméabilité. De ce point de vue l'étude de la dynamique des couches de solvation peut permettre d'apporter un autre éclairage sur le mécanisme de sélectivité anionique.





## Annexe B

# Le traitement de la polarisation dans Amoeba

Dans cette section nous décomposons les principaux concepts du traitement de la polarisation dans Amoeba[28].

### B.1 Les Multipôles atomiques

Les interactions “permanentes” sont contrôlées par l’intermédiaire de multipôles permanents classiques. Il y a donc à chaque site atomique, un monopôle, un dipôle et quadripôle permanent. On peut écrire ces multipôles permanents sous la forme d’un polytenseur :

$$M = [q, \mu_1, \mu_2, \mu_3, Q_{11}, Q_{12}, \dots, Q_{33}]^T$$

### B.2 La polarisation

Les effets de polarisation sont traités explicitement par l’induction mutuelle des dipôles au niveau des atomes. Les polarisabilités sont extraites (par fit) des polarisabilités expérimentales. De plus, Amoeba utilise un modèle de polarisation non-additif. Le modèle additif ignore les effets de polarisation entre atome d’une même molécule - ce qui équivaut à traiter la polarisation à un niveau moléculaire. A contrario, le modèle non-additif tient compte des polarisations entre atomes au sein de la même molécule, cependant afin d’éviter la “catastrophe de polarisation”

à courte échelle, Amoeba utilise un schéma d'amortissement introduit par Thole [95]. L'amortissement agit comme si l'un des dipôles ponctuels de l'interaction dipôle-dipôle considérée était remplacé par une distribution de charge étendue.

$$\rho = \frac{3a}{4\pi} \exp(-au^3) \quad (\text{B.1})$$

Dans l'équation B.1,  $u = R_{ij}/(\alpha_i\alpha_j)^{1/6}$  est la distance effective en fonction des polarisabilités des sites  $i$  et  $j$ .  $a$  correspond à la largeur de la distribution de charge dont dépend l'amortissement. Grâce à cet amortissement, l'interaction à courte distance tend vers une valeur finie. L'amortissement agit sur toutes les interactions entre multipôles (dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle, etc.), il est ajouté dans la matrice d'interaction  $T$ .

Initialement la matrice d'interaction est :

$$T = \frac{1}{R} \quad (\text{B.2})$$

$$T_\alpha = \nabla_\alpha T = -\frac{R_\alpha}{R^3} \quad (\text{B.3})$$

$$T_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha T_\beta \quad (\text{B.4})$$

.....

Avec  $\alpha, \beta =$  coordonnée 1,2 ou 3 (x,y,z). Si l'on additionne l'amortissement à la matrice d'amortissement, on peut en dériver une nouvelle  $T$  et le premier ordre de la matrice d'interaction devient ( $T^{amort}$ ) :

$$T_\alpha^{amort} = -[1 - \exp(-au^3)] \frac{R_\alpha}{R^3} \quad (\text{B.5})$$

Le deuxième ordre :

$$T_{\alpha\beta}^{amort} = \lambda_5 \frac{3R_\alpha R_\beta}{R^5} - \lambda_3 \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3} \quad (\text{B.6})$$

.....

Où les  $\lambda_i$  sont les coefficients d'amortissement tel que :

$$\lambda_3 = 1 - \exp(-au^3) \quad (\text{B.7})$$

$$\lambda_5 = 1 - (1 - \exp(-au^3)) \exp(-au^3) \quad (\text{B.8})$$

Lorsque les termes classiques des matrices d'interaction sont remplacés par les termes amortis, le calcul des énergies, des forces et des champs électriques est conduit normalement. Il faut cependant noter que seules interactions entre les dipôles induits sont amorties dans Amoeba, les dipôles permanents ne sont pas modifiés.

## B.3 les Dipôles induits

Les dipôles induits ont la forme classique :

$$\mu_{i,\alpha}^{ind} = \alpha_i E_{i,\alpha} \quad (\text{B.9})$$

où  $\alpha_i$  est la polarisabilité harmonique et  $E_{i,\alpha}$  est la somme des champs électriques engendrés par les dipôles permanents et induits.

Le dipôle induit est l'addition d'un terme issu des multipôles permanents et d'un terme issu des multipôles induits :

$$\mu_{i\alpha}^{ind} = \alpha_i \left( \sum_j T_{\alpha}^{ij} M_j + \sum_{j'} T_{\alpha}^{ij'} \mu_{j',\beta}^{ind} \right) \quad (\text{B.10})$$

pour  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$

Dans l'équation précédente  $M_j$  est le tenseur des multipôles permanents déjà défini,  $T_{\alpha}^{ij}$  est la matrice d'interaction modifiée pour y inclure l'amortissement,  $j$  représente la somme sur tous les atomes autres que ceux de la molécule contenant l'atome  $i$  considéré,  $j'$  correspond à tous les atomes autres que  $i$ . L'équation autoconsistante peut se transformer en une récurrence, qui converge vers la polarisation induite du site  $i$ .

Les paramètres multipolaires des atomes d'oxygène, d'hydrogène, de fluorure et d'iodure sont déterminés par une analyse des multipôles distribués (DMA) réalisée au niveau MP2 avec la base aug-cc-VTZ [28].

Enfin les termes de polarisabilité ont été établis par Thole pour l'utilisation du schéma d'amortissement présenté plus haut.

## B.4 Généralité sur Amoeba

Bien que le traitement de la polarisation soit la principale innovation d'Amoeba, et afin de donner une idée complète du champ de forces il faut énoncer les principes généraux qui dirigent le champ de forces.

Pour des raisons d'homogénéité Amoeba est un modèle flexible. En effet la flexibilité est cruciale pour simuler les grands solutés de manière adéquate, pour être consistant le modèle d'eau l'est aussi.

Les potentiels des liaisons et des angles sont des termes anharmoniques. Les termes d'étirement et de cisaillement sont issus du champ de force MM3, et l'anharmonicité est prise en compte grâce aux termes d'ordre élevé par rapport à la valeur d'équilibre.

Par exemple le potentiel d'étirement est :

$$U_{bond} = K_b(b - b_0)^2[1 - 2.55(b - b_0) - 3.793125(b - b_0)^2] \quad (\text{B.11})$$

$K_b$  est la constante de la liaison,  $b$  sa longueur effective et  $b_0$  la longueur d'équilibre.

Par rapport à MM3 Amoeba contient aussi un terme de couplage entre étirement et torsion (couplage de Fermi). Ce terme est de type Urey-Bradley afin de pouvoir s'insérer au mieux dans le champ de forces initial.

$$U_{UB} = K_l(l - l_0)^2 \quad (\text{B.12})$$

Avec  $l$  la distance entre les deux atomes d'hydrogène de la molécule.

Le phénomène de répulsion-dispersion est modélisé par un potentiel de paire buffered 14-7 vdW qui présente de meilleures performances que les potentiels de Lennard-Jones en de Buckingham. De plus, chaque atome de la molécule d'eau contient un terme de répulsion-dispersion pour engendrer une répulsion anisotrope, ce que le modèle de répulsion-dispersion, seulement sur l'atome d'oxygène ne peut simuler.

Pour finir, précisons que les interactions électrostatiques sont prises en compte grâce à la sommation d'Ewald [30], nous ne développerons pas cette technique, cependant il s'agit d'effectuer le calcul des interactions dans l'espace réciproque avant de revenir dans l'espace réel.

# Annexe C

## Une méthode hybride : La QM/MM

### C.1 Introduction

Les capacités des enzymes à catalyser des réactions chimiques dans des conditions standards font d'elles un des principaux sujets d'étude de la biochimie, dans le but de créer, à terme, de nouveaux médicaments dont l'architecture reprend celle des protéines.

La chimie computationnelle est un outil nécessaire à l'approfondissement des mécanismes qui gouvernent les phénomènes enzymatiques, en effet elle permet de comparer les chemins réactionnels envisagés ainsi que les états intermédiaires possibles. En déterminant les énergies libres de ces différents chemins et en les comparant avec les résultats des expériences, on peut, in fine, établir le fonctionnement microscopique de l'enzyme.

Cependant lors de l'utilisation des méthodes de travail classiques, certains problèmes surgissent. En effet, la mécanique moléculaire basée sur l'implémentation préalable de champs de forces qui régissent l'évolution temporelle des composés chimiques du système, ne permet pas de modéliser les ruptures de liaisons impliquées dans les chemins réactionnels étudiés, sauf à modifier le champ de forces pas à pas et de manière consistante. Or, ceci est difficile à mettre en oeuvre, et est générateur d'erreur, car il faut modifier les paramètres de manière "ad hoc".

L'autre méthode très répandue est le calcul de structure électronique basé sur l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle permet de modéliser les ruptures/formations des liaisons en calculant la structure électronique du système.

Cependant cette méthode est très onéreuse en temps de calcul, et donc inapplicable - avec les technologies disponibles actuellement - sur des systèmes biologiques comprenant quelques milliers d'atomes.

Cependant les enzymes ont une particularité qui permit à Warshel et Levitt d'introduire en 1976 l'idée de mécanique moléculaire hybride (QM/MM) [96]. Car, bien qu'une enzyme soit composée d'un grand nombre d'atomes (8000 dans le cas classique de la Triosephosphate Isomérase), la zone réactive ou site actif ne concerne qu'une petite partie du système (40 atomes environ pour TIM). Or, comme toutes les ruptures/créations de liaisons se font dans ce sous-système, ils imaginèrent de le traiter en utilisant le niveau de théorie le plus élevé (mécanique quantique), le reste étant modélisé à un plus bas niveau (champ de forces classique). Ils appliquèrent cette méthode à l'étude du mécanisme de la catalyse par le lysozyme lors de l'article fondateur de la QM/MM [96].

Quelques dix ans plus tard, Singh et Kollman utilisèrent à leur tour la QM/MM pour étudier la  $S_N2$  impliquant  $CH_3Cl + Cl^-$ . A cette occasion ils introduirent une notion que nous développerons plus tard : *l'addition d'Atomes de Jonction* [97].

Enfin, la troisième contribution importante à la méthode QM/MM est due au groupe de Martin Karplus, qui, en 1990, a étudié forces et faiblesses de la QM/MM. Ils ont réintroduit l'idée "d'Atome de Jonction" et ils ont utilisé des méthodes semi-empiriques pour traiter la partie QM [98].

Par ailleurs, ils sont à l'origine de l'implémentation de l'interface QM/MM que nous avons utilisée par la suite. Par la suite nous détaillerons les points importants de la QM/MM en nous focalisant sur ceux que nous avons utilisés lors de la thèse.

## C.2 Division du système

En premier lieu la QM/MM [99][100][101][102], requiert la division du système en plusieurs régions qui seront décrites à des niveaux d'approximations différents. Cette division doit se faire en gardant en mémoire la nécessité de minimiser le temps de calcul tout en conservant le maximum de précision.

Le schéma le plus simple est de diviser le système en deux régions [99][100], la région de la molécule X traitée au niveau mécanique quantique (QM) et la

région de la molécule Y modélisée en mécanique moléculaire (MM), c'est ce schéma que nous avons utilisé par la suite. D'autres approches plus complexes ont été explorées, par exemple on peut diviser le système total en plusieurs régions traitées à des niveaux de plus en plus bas (méthode ONIOM développée par Morokuma[103])

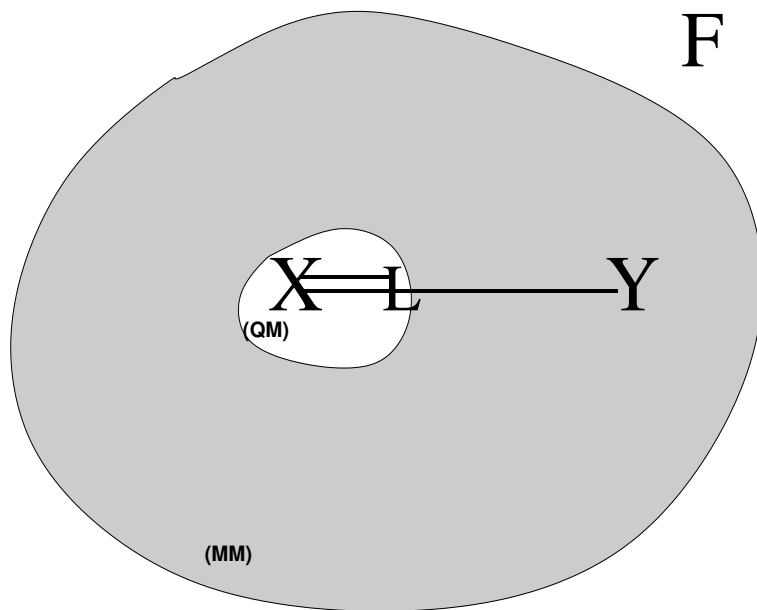


FIG. C.1 – Division du système total en 2 sous-systèmes : molécule X traité en QM et la molécule Y traitée en MM. F représente la zone "limite" du système.

Cependant, le nombre de régions multiplie les interfaces entre zones différemment traitées, or ces interfaces génèrent des complications (approximations) dans le traitement des interactions entre les régions.

En effet dans le cas simple où la limite entre QM et MM ne coupe pas de liaison chimique, les interactions se limitent aux interactions non liées (Coulomb et Lennard-Jones) et le sous-système QM est complet, c'est à dire qu'il est composé de molécules non tronquées. Cependant, si, comme c'est souvent le cas, la limite entre QM et MM coupe une liaison chimique, deux problèmes apparaissent : d'une part, le traitement de l'interaction liée entre QM et MM ; d'autre part, la troncature de la molécule (ou des molécules) traitée au niveau QM.

C'est pourquoi le choix de la frontière entre QM et MM, outre des considérations chimiques (zone réactive), computationnelles (taille), requiert une attention toute



particulière du point de vu du traitement des interactions entre QM et MM et du calcul QM seul.

### C.3 Schéma additif, soustractif et énergies

L'évolution temporelle des atomes s'effectue à partir du calcul des forces dérivant de l'énergie totale du système.

$$F_{\alpha} = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial R_{\alpha}} \quad F_M = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial R_M} \quad (C.1)$$

Avec  $R_{\alpha}$  les coordonnées de l'atome  $\alpha$  appartenant à la molécule X, et  $R_M$  celles de l'atome M de Y.

L'énergie totale doit donc être calculée très consciencieusement en tenant compte du niveau de traitement de chaque région. La plus simple représentation est l'introduction d'un Hamiltonien effectif,  $H_{eff}$  [98].

On obtiendra alors l'énergie du système en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H_{eff}\Psi(r_i, R_{\alpha}, R_M) = E(R_{\alpha}, R_M)\Psi(r_i, R_{\alpha}, R_M) \quad (C.2)$$

Où  $R_{\alpha}$  et  $R_M$  sont définis précédemment et  $r_i$  coordonnées de l'électron  $i$  dans la région QM. On peut maintenant séparer le calcul de l'énergie totale en deux grandes catégories, le schéma additif et le schéma soustractif.

#### C.3.1 Additif

Ici, l'énergie totale du système s'obtient en sommant l'énergie de chaque région. C'est la méthode la plus instinctive et la plus répandue pour les systèmes Biologiques (notamment dans le programme CHARMM [63, 64]). On ajoute donc les termes indépendants des zones QM ( $H_{QM}(X)$ ) et MM ( $H_{MM}(Y)$ ) ainsi que les termes de couplages entre QM et MM ( $H_{QM-MM}(X, Y)$ ), QM et F ( $H_{QM}(F, X)$ ), MM et F ( $H_{MM}(F, Y)$ ). Afin de rester le plus général possible, il est à noter qu'un atome de jonction LA est ajouté à la molécule X. Cet atome, dont nous discuterons plus loin la justification et les propriétés, fait parti de la région QM et n'interagit pas avec le sous-système MM.

$$H_{eff} = H_{QM}(X - L) + H_{MM} + H_{QM-MM}(X, Y) + H_{QM}(F, X) + H_{MM}(F, Y) \quad (C.3)$$

L'énergie totale s'écrit donc telle que :

$$E_{tot} = \langle \Psi | (H_{QM}(X - L) + H_{QM-MM}(X, Y) + H_{QM}(F, X)) | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + E_{MM}(Y) + E_{MM}(F, Y) \quad (C.4)$$

En utilisant la notation plus simple avec les énergies, l'énergie devient :

$$E_{tot} = E_{QM}(X - L) + E_{QM-MM}(X, Y) + E_{QM}(F, X) + E_{MM}(Y) + E_{MM}(F, Y) \quad (C.5)$$

Le schéma additif est le plus intuitif des deux, cependant, il est lié au schéma soustractif par une relation simple. Ce schéma est le plus utilisé. De plus, il explicite le terme d'interaction entre les régions QM et MM, qui fut l'objet de nombreuses améliorations comme nous le verrons plus loin.

### C.3.2 Soustractif

L'idée de schéma est très simple, il s'agit d'introduire et de calculer l'hamiltonien au plus bas niveau du potentiel hybride pour la totalité du sous-système puis de le soustraire pour les atomes que l'on traite à un plus haut niveau (région QM, X-L).

$$H_{eff} = H_{QM}(X) + H_{MM}(X - Y - F) - H_{MM}(X) \quad (C.6)$$

L'énergie totale est donc :

$$E_{tot} = \langle \Psi | (H_{QM}(X - L)) | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle + E_{MM}(X - Y - F) - E_{MM}(X - L) \quad (C.7)$$

En arrangeant l'énergie, on obtient [101] :

$$\begin{aligned}
 E_{tot} = & E_{QM}(X - L)) \\
 & + E_{MM}(X) + E_{MM}(Y) + E_{MM}(X, Y) + E_{MM}(X, F) + E_{MM}(Y, F) \\
 & - E_{MM}(X) - E_{MM}(X, L) - E_{MM}(L)
 \end{aligned} \tag{C.8}$$

$$E_{tot} = E_{QM}(X-L) + E_{MM}(Y) + E_{MM}(X, Y) + E_{MM}(X, F) + E_{MM}(Y, F) - E_{Link} \tag{C.9}$$

Avec :

$$E_{Link} = -E_{MM}(X, L) - E_{MM}(L) \tag{C.10}$$

Ici, on ne doit plus s'occuper de la forme du terme de couplage entre les parties QM et MM, en effet les interactions entre ces deux zones sont prises en compte par le terme  $E_{MM}(X, Y)$  et donc par le potentiel MM. Cependant, après quelques transformations, on remarque que l'équation de l'énergie totale dans le schéma soustractif est liée de manière simple au schéma additif.

On peut écrire le lien entre les deux énergies de manière suivante :

$$E_{tot}^{soustractif} = E_{tot}^{(additif, EM)} - E_{link} \tag{C.11}$$

La relation fait intervenir  $E_{Link}$  somme des énergies provenant de l'addition de l'atome de jonction, et  $E_{tot}^{(additif, EM)}$  énergie totale du schéma additif lorsque l'énergie de couplage  $E_{QM-MM}(X, Y)$  est seulement traitée au niveau MM (Enrobage Mécanique, EM).

Cependant dans le schéma soustractif simple, il est important que le champs de force MM modélise précisément les forces de la région QM. Ce n'est généralement pas le cas, car les solutés ne sont pas des molécules usuelles des champs de force. De plus, la densité de charges de la région QM, ainsi que sa géométrie, évoluent au cours du temps (d'où l'intérêt d'utiliser une représentation QM), dès lors n'associer qu'un unique champ de forces à la région X peut être source d'erreur. Enfin comme on traite la région X au niveau QM indépendamment des atomes MM, l'influence de l'environnement sur la densité électronique n'est pas prise en compte (pas de polarisation directe).

Afin de résoudre le deuxième problème posé par le schéma soustractif, il suffit d'agrandir la région QM autour de la zone réactive qui "ressentira" l'influence de ces plus proches voisins. Mais l'agrandissement de la région QM se traduit par un coût substantiel de temps de calcul supplémentaire.

Par ailleurs, pour que les paramètres électrostatiques du potentiel MM prennent en compte l'évolution des charges de la région QM, il faut adapter le champ de force "au vol" (lors de la simulation). Cela veut dire que les charges calculées au niveau quantique sont celles considérées dans le calcul MM. Bien que techniquement cela soit possible, à cause de la taille du système, cet ajustement paraît, lui aussi, très onéreux en temps de calcul.

Cependant, la méthode ONIOM (QM :QM :MM) développée par Morokuma[103] tente de pallier ces problèmes. Pour cela, on définit une troisième région entre les régions QM et MM, dont les atomes sont traités de manière quantique mais à un niveau de théorie plus faible (typiquement en semi-empirique). Cette méthode améliore les résultats mais ne règle pas totalement le problème car le calcul QM des atomes de coeur s'effectue toujours en l'absence des atomes du reste des atomes. Mais si l'on accroît le nombre de couches successives la précision de la méthode augmente.

Dans ce travail nous avons seulement utilisé le schéma additif car c'est celui présent dans les packages que nous avons implémentés.

## C.4 Les termes QM, MM et Limite

Maintenant que nous avons défini l'Hamiltonien effectif du système, nous allons détailler un peu plus précisément les termes qui le compose.

### C.4.1 Le terme Quantique

L'Hamiltonien électronique a une forme standard que nous ne développerons pas plus ici.

$$H_{QM}(X - L) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i\alpha} + \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{C.12})$$

où  $Z_\alpha$  est la charge du noyau  $\alpha$ ,  $r_{lk}$  la distance entre les particules l et k. Enfin i et j désignent les électrons et  $\alpha, \beta$  les noyaux.

### C.4.2 Le terme MM

Il s'agit du terme classique utilisé en MM, égal à l'énergie MM classique, qui s'applique aux atomes contenus dans la région MM. Cette énergie prend en compte d'une part les interactions liées, vibration des liaisons, angles et dièdres et les interactions non liées comme le terme coulombien ou de Lennard-Jones.

$$H_{MM}(Y) = E_{MM}(Y) = E_{bond}(Y) + E_{angle}(Y) + E_{diedre}(Y) + E_{Coulomb}(Y) + E_{Lennard-Jones}(Y) \quad (C.13)$$

### C.4.3 Le terme Frontière

On peut utiliser pour un potentiel hybride les mêmes approximations des limites pour les simulations MM.  $H_F(X - Y)$  désigne, soit les limites périodiques du système, soit un continuum diélectrique, où les forces appliquées sur les atomes à la *frontière* du système qui condensent les atomes dans la région initiale.

Cependant, ces *frontières* agissent sur les deux sous-systèmes de manière différente.  $H_F(Y)$  est le terme classique interagissant avec les atomes MM et  $H_F(X - L)$  représente l'action sur les atomes QM qui s'exprime de la même manière que le terme  $H_{QM-MM}$  que nous allons expliciter dans la section suivante.

### C.4.4 Le terme QM-MM

Le terme d'interaction entre atomes QM et MM est un des coeurs de la méthode QM/MM. En effet, il dépend explicitement de la forme de la frontière entre les deux sous-systèmes, ainsi que de la forme des potentiels MM et QM eux-mêmes. Il y a deux grandes catégories d'interactions entre QM et MM, l'enrobage mécanique et l'enrobage électrostatique.

#### Enrobage Mécanique

C'est la forme la plus simple, celle utilisée dans le schéma soustractif. On traite ici le calcul QM sans couplage avec l'environnement. En revanche, les atomes QM

subissent les forces classiques issues de l'interaction avec l'environnement grâce au champ de force MM.

L'hamiltonien d'interactions entre X et Y est donc classique :

$$H_{MM}(X, Y) = \sum_{\alpha M} \frac{q_{\alpha} q_M}{r_{\alpha M}} + \sum_{\alpha M} \left\{ \frac{A_{\alpha M}}{R_{\alpha M}^{12}} - \frac{B_{\alpha M}}{R_{\alpha M}^6} \right\} + H_{MM}^{lie}(X, Y) \quad (C.14)$$

Le premier terme de l'hamiltonien est l'interaction coulombienne entre la charge ponctuelle MM équivalente de l'atome  $\alpha$  appartenant à X, et celle de l'atome M de MM. Le second terme correspond au potentiel de Lennard-Jones.

Dans ce schéma, toutes les interactions entre QM et MM sont gérées par le programme MM, donc aucune polarisation directe de la densité électronique ne peut venir de l'interaction avec les charges ponctuelles du sous-système MM. Ce problème fut à l'origine de la deuxième méthode.

### Enrobage Electrostatique

Ici, l'idée est de continuer de traiter les interactions liées de manière classique, mais de tenir compte de l'environnement pour le calcul de la densité électronique de la région QM. De ce fait, l'hamiltonien d'interaction est la somme d'un terme classique (interactions liées) et d'un terme hybride représentant les interactions entre le nuage électronique du sous-système QM et des charges ponctuelles de la région MM.

L'hamiltonien peut avoir la forme :

$$H_{QM-MM}(X, Y) = H_{QM-MM}^{hybride}(X, Y) + H_{MM}^{lie}(X, Y) \quad (C.15)$$

$$H_{QM-MM}(X, Y) = - \sum_{iM} \frac{q_M}{r_{iM}} + \sum_{\alpha M} \frac{Z_{\alpha} q_M}{r_{\alpha M}} + \sum_{\alpha M} \left\{ \frac{A_{\alpha M}}{R_{\alpha M}^{12}} - \frac{B_{\alpha M}}{R_{\alpha M}^6} \right\} + H_{MM}^{lie}(X, Y) \quad (C.16)$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien représentent l'interaction coulombienne, respectivement entre l'électron  $i$  de charge 1 et l'atome M de charge  $q_M$ , et entre le noyau  $\alpha$  de charge  $Z_{\alpha}$  et l'atome M ( $i$  et  $\alpha$  appartiennent à la région QM, M à MM).

Les deux derniers termes représentent l'interaction de Lennard-Jones entre le noyau  $\alpha$  et l'atome M, qui prend toute son importance si la charge d'un atome dans la région MM est zéro, en modélisant la répulsion à courte distance et la dispersion à longue distance.

Enfin, il existe un troisième schéma de couplage entre QM et MM. En effet l'enrobage électrostatique traite encore les atomes MM et QM différemment car si les atomes QM peuvent se polariser, les atomes MM, ne le peuvent pas. Nous ne développerons pas cette méthode ici, mais l'idée est de simplement utiliser un champ de forces MM polarisable pour les atomes de la région MM.

Maintenant que les formes générales de l'hamiltonien d'interaction entre QM et MM ont été évoquées, nous allons nous intéresser de plus près aux méthodes pour traiter les interfaces entre QM et MM où, comme c'est souvent le cas la frontière, entre les deux régions coupe une liaison chimique.

## C.5 Interface QM/MM

Le traitement de l'interface entre les régions QM et MM est un sujet de recherche actif tant celui-ci s'il est mal réalisé peut générer des erreurs. En effet, dans le cas simple où la limite entre X et Y ne coupe pas de liaisons chimiques (par exemple un soluté QM dans un solvant MM, nitrate dans l'eau), les interactions sont prises en compte par les schémas précédents sans avoir à se préoccuper de la région QM.

Lorsque l'interface coupe une liaison, le sous-système QM, tronqué, n'aura pas la bonne structure électronique car sa nature chimique pourra être altérée, ou tout simplement différente. Les méthodes pour pallier ce problème sont développées dans la section suivante.

En revanche les forces d'étirements, d'angles, et de dièdre, modélisant la liaison entre les deux atomes de part et d'autre de l'interface sont traitées au niveau MM. Mais si les atomes QM proches de l'interface (notamment l'atome QM frontière) ou si la liaison elle-même changent de nature entre le réactif et le produit, l'erreur issue du traitement MM des forces peut être conséquente. Pour éviter cela, il faut alors élargir la région QM, ce qui est plus coûteux en temps de calcul, afin de couper une liaison qui ne subit pas de changement électronique important.

### C.5.1 Atomes de Jonction, Orbitale Locale

Deux grandes méthodes ont été introduites afin de traiter la troncature du sous-système QM, la première est l'introduction d'un atome de jonction (Link Atom) attaché à l'atome frontière, QM. Cet atome est généralement un hydrogène, mais peut être un atome fictif paramétré pour modéliser la liaison chimique initiale.

La seconde (LSCF) est la substitution de la liaison, par un jeu d'orbitales de liaisons localisées. Ces orbitales sont déterminées grâce à des calculs sur des petits composés équivalents à la liaison que l'on veut remplacer, et sont supposés transférables (SLBO). De plus, ces orbitales ne sont pas modifiées par les calculs QM, elles sont des limites fixes. Une autre méthode similaire (GHO) consiste au remplacement de l'atome MM frontière par un jeu de quatre orbitales hybrides  $sp^3$ . Trois de ces orbitales hybrides sont pointées vers les atomes MM liés à l'atome frontière considéré (orbitale auxiliaire), alors que la quatrième, la seule qui puisse être optimisée par le calcul QM (orbitale active), pointe vers l'atome frontière QM.

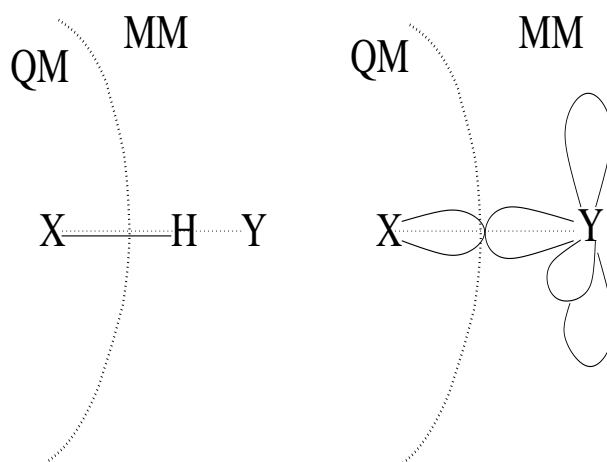


FIG. C.2 – Schéma représentant les méthodes Atome de Jonction et Orbitale Locale.

Cependant, ces deux méthodes ne sont pas parfaites et la communauté scientifique n'a toujours pas vraiment statué, bien que l'atome de jonction soit plus largement utilisé.

En effet, grâce à sa simplicité, la méthode *Link Atom* (L.A.) est très populaire, mais elle introduit une liaison artificielle à l'atome QM frontière (QM1) qui com-



plique la définition de la région QM, et qui peut s'avérer problématique lors de l'optimisation de la géométrie. De plus, le Link Atom peut interagir avec la charge ponctuelle de l'atome MM frontière (MM1) et de ces voisins, cette interaction, artificielle, nécessite une attention spéciale.

Quant aux méthodes des orbitales locales, bien qu'elles paraissent plus propres, elles nécessitent un travail en amont, lors de l'élaboration des orbitales, qui demande un paramétrage fin et qui est dépendant du champ de forces, de la méthode de calcul QM (HF, DFT,...) et de la base QM. Ceci empêche donc une large distribution de la méthode des orbitales locales.

Enfin, des études comparant les deux approximations ont été menées ne permettant pas de les départager. C'est donc vers le "Link Atom" que nous allons nous focaliser par la suite.

### C.5.2 Position et interaction de l'atome de jonction (LA)

Lorsque l'on ajoute l'atome de jonction à l'atome QM frontière on introduit en même temps de nouveaux degrés de liberté au système. De plus le Link Atom n'étant ni MM, ni QM, il ne doit pas intervenir dans la dynamique du système autrement que pour permettre de "fermer" le sous-système QM. C'est pourquoi un moyen simple de contourner ces problèmes est de contraindre la position du LA sur l'axe QM1, MM1, la liaison QM1-LA pointant vers MM1. Le choix de la distance en QM1 et LA est plus arbitraire, mais le plus simple est de positionner l'atome de jonction à la distance d'équilibre classique de QM1-H.

L'introduction de l'atome de jonction engendre une proximité entre lui et l'atome MM frontière, voir ses plus proches voisins. Par exemple si la liaison entre QM1 et MM1 est une liaison C-C, sa longueur approximative est 1.5 Å, cependant l'atome de Jonction sera mis à 1.0 Å, il y aura donc une distance de 0.5 Å entre MM1 et LA. Or, modélisés en MM, ces atomes sont équivalents à des charges ponctuelles qui peuvent sur polariser LA et donc engendrer des erreurs sur le calcul QM. La solution la plus simple à ce problème est de fixer la charge de l'atome MM1 à zéro. C'est le schéma Z1. Si l'on propage ce schéma aux plus proches voisins, MM2, MM3, MM4, la méthode devient respectivement Z2, Z3, Z4 etc. Bien que simple, ce schéma peut engendrer quelques problèmes inattendus, en effet si la région MM était nulle ou chargée, l'annulation des charges sur

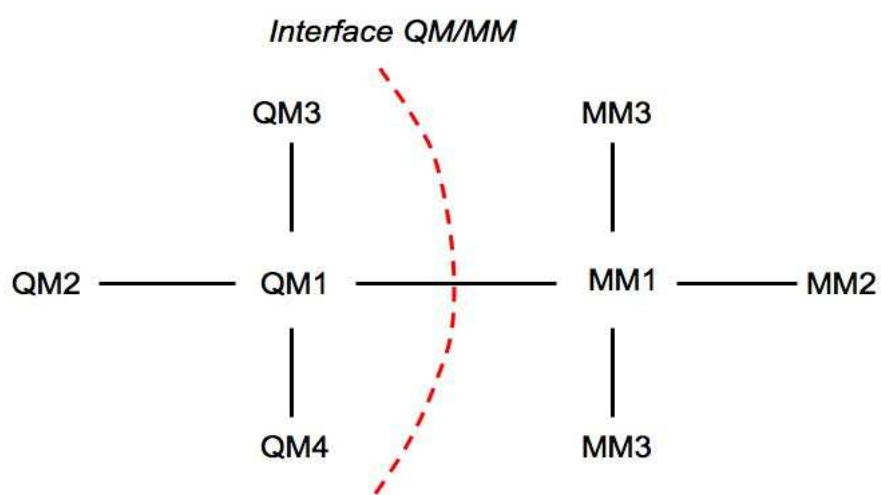


FIG. C.3 – Représentation des atomes QM et MM proches de l'interface entre les deux régions.

MM1, MM2 etc. changerait la charge globale de la zone MM, et créerait des artefacts dans les interactions longues distances ou dans l'énergie totale.

Le package de CHARMM [63, 64] pallie à cela de manière simple et élégante. En effet son champ de forces est divisé en petits groupes dont la somme des charges est nulle. Un seul acide aminé contient plusieurs groupes. Il suffit alors pour CHARMM de mettre à zéro toutes les charges du groupe de MM1 pour ne pas surpolariser QM1 et de ne pas modifier la charge totale du système, sans pour autant dénaturer complètement la répartition des charges de l'acide aminé de MM1.

D'autres idées ont été proposées telle que reporter les charges mises à zéro sur les atomes adjacents aux atomes frontières.

### C.5.3 D'un point de vue pratique

Les programmes de QM/MM ne sont pas aisés à implémenter ni même à compiler et compte tenu de notre inexpérience la mise en place d'un tel programme a pris un certain temps. En effet, les packages disponibles sont généralement un "lien" entre deux programmes déjà élaborés indépendamment comme GAUSSIAN 03, GROMACS, ou GAUSSIAN-US et CHARMM. Les programmes de QM/MM disponibles ne font généralement que gérer les programmes de calcul QM à travers ceux de MM. Après des tentatives infructueuses de compiler le package GAUSSIAN 03 et GROMACS, nous avons réussi à compiler GAMESS-US [65] et CHARMM [63, 64]. La gestion de la QM/MM requiert de pouvoir gérer les deux programmes indépendamment. Il faut donc générer deux fichiers d'entrée, un QM et un MM, où l'on règle pour le premier le niveau de calcul QM (HF, DFT, ...) la base (Double Zeta, 6G-321++,...) etc., pour le second le pas de temps de la dynamique, le traitement des interactions coulombiennes etc.

### C.5.4 L'interface CHARMM/GAMESS

La dynamique dans le cas de CHARMM/GAMESS-US [63, 64, 65] est régie par le package de MM qui "appelle" le programme de QM pour obtenir la dynamique de la région QM. De ce fait, il faut établir le fichier d'entrée de CHARMM en définissant la région QM. La dynamique intrinsèque de ces atomes QM est directement gérée par le programme QM. En revanche l'interface entre QM et MM,

se calcule à divers endroits. En effet le programme GAMESS-US [65] contient une option de calcul de chimie quantique en présence de charges ponctuelles, dès lors l'interface utilise cette option pour calculer le gradient de force qui s'applique sur la partie électronique de chaque atome QM de la part des atomes classiques, ainsi que la force réciproque.

Cependant il faut ajouter à ce gradient la contribution sur les noyaux des atomes QM pour avoir un champ de forces complet.

### **Les modifications CHARMM/GAMESS**

Afin de pouvoir simuler notre système sans trop de restriction, nous voulons utiliser les conditions limites périodiques et exécuter nos simulations, dans l'ensemble microcanonique afin que les vitesses instantanées des molécules ne soient pas soumises à un thermostat qui hypothèquerait nos résultats. Cependant, les conditions périodiques n'étaient pas implémentées dans le package QM/MM que nous utilisions.

En effet, l'interface QM/MM CHARMM/GAMESS [63, 64, 65] a le désavantage de calculer les interactions avec tous les atomes MM de la boîte initiale (et uniquement ceux-ci) pendant le calcul QM, alors que les atomes MM sont soumis à un cut-off électrostatique. Ce manque de cohérence entraîne des problèmes de divergence d'énergie dans les simulations NVE (microcanonique), ainsi qu'un effet de bord car le soluté traité au niveau QM "verra" la surface de la boîte. Afin de pallier ce problème, nous avons intégré un cut-off pour les atomes QM à la même valeur que celui des interactions entre atomes MM. Dès lors, seuls les atomes MM dans un certain rayon contribuent au calcul et "sentent" la présence des atomes QM.

Finalement, sur la base de ce qui était déjà implémenté dans CHARMM, nous avons ajouté un lissage polynomial [104] sur les charges des atomes MM proches du rayon de cut-off, afin de ne pas générer trop de discontinuité lorsque les atomes classiques entrent et sortent de la zone inférieure au rayon de coupure des atomes QM. Ce lissage s'étend entre une valeur considérée et la valeur maximale de coupure introduite précédemment.

En conclusion, nos trajectoires dans l'ensemble microcanonique sont suffisamment stables pour nous permettre d'effectuer de longues simulations qui nous donnent l'occasion d'étudier les propriétés dynamiques du système sur des temps

de corrélation suffisamment long pour qu'elles soient pertinentes.

# Bibliographie

- [1] P. Linsdell, A. Evagelidis, and J. W. Hanrahan. Molecular determinants of anion selectivity in the cystic fibrosis transmembrane conductance regulator chloride channel pore. *Biophys. J.*, 78 :2973–2982, 2000.
- [2] C. Fahlke. Ion permeation and selectivity in clc-type chloride channels. *Am. J Physiol. Renal. Physiol.*, 280 :748–757, 2001.
- [3] S. Koneshan, J.C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, and S.H. Lee. Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solutions at 25 degrees c. *J. Phys. Chem. B*, 102 :4193–4204, 1998.
- [4] B. Morgan and P.A. Madden. Ion mobilities and microscopic dynamics in liquid (Li,K)Cl. *J. Chem. Phys.*, 120 :1402–1413, 2004.
- [5] J. Wimby and T.S. Berntsson. Viscosity and density of aqueous-solutions of LiBr, LiCl,  $ZnBr_2$ ,  $CaCl_2$ , and  $LiNO_3$  .1. single salt-solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 39 :68–72, 1994.
- [6] W. Kunz, J. Henle, and B.W. Ninham. 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts) : Franz Hofmeister's historical papers. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 9 :19–37, 2004.
- [7] P. Ball. Water as an active constituent in cell biology. *Chem. Rev.*, 108 :74–108, 2008.
- [8] D.J. Tobias and J.C. Hemminger. Getting specific about specific ion effects. *Science*, 319 :1197–1198, 2008.
- [9] A.K. Soper and K. Weckstrom. Ions solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions. *Biophys. Chem.*, 124 :180–191, 2006.

- [10] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M.A. Ricci, and A.K. Soper. Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solutions and the concept of structure maker/breaker. *J. Phys. Chem. B*, 111 :13570–13577, 2007.
- [11] J. Holzmann, R. Ludwig, A. Geiger, and Dietmar Paschek. Pressure and salt effects in simulated water : Two sides of the same coin ? *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 :8907–8911, 2007.
- [12] M.F. Kropman and H.J. Bakker. Dynamics of water molecules in aqueous solvation shells. *Science*, 291 :2118–2120, 2001.
- [13] M.F. Kropman, H.K. Nienhuys, and H.J. Bakker. Real time measurement of the orientational dynamics of aqueous solvation shells in bulk liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :1–4, 2002.
- [14] J.D. Smith, R.J. Saykally, and P.L. Geissler. The effects of dissolved halide anions on hydrogen bonding in liquid water. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :13847–13856, 2007.
- [15] D. Laage and J.T. Hynes. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 311 :832–835, 2006.
- [16] D. Laage and J.T. Hynes. Reorientation dynamics of water molecules in anionic hydration shells. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 311 :11167–11172, 2007.
- [17] D. Laage and J.T. Hynes. On the residence time for water in a solute hydration shell : Application to aqueous halide solutions. *J. Phys. Chem. B*, in press, 2008.
- [18] S.H. Northup and J.T. Hynes. The stable states picture of chemical reactions. I. formulation for rate constants and initial condition effects. *J. Chem. Phys.*, 73 :2700–2714, 1980.
- [19] L. Endom, H.G. Hertz, B. Thul, and M.D. Zeidler. A microcanonic model of electrolyte solutions as derived from nuclear magnetic relaxation and self-diffusion data. *Ber. Bunsen Gesell Phys. Chem.*, 71 :1008–1031, 1967.
- [20] G. Engel and H.G. Hertz. On the negative hydration. a nuclear magnetic relaxation study. *Ber. Bunsen Gesell Phys. Chem.*, 72 :808–834, 1968.
- [21] A. Shimizu and Y. Taniguchi. NMR studies on reorientational motion of hydrated  $D_2O$  molecules of halide ions ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , and  $I^-$ ) in dilute aqueous solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 :1613–1617, 1991.

- [22] J.R.C. van der Maarel, D. Lankhorst, J. de Bleijser, and J.C. Leyte. Water dynamics in aqueous electrolyte solutions from Proton, Deuterium, and Oxygen-17 nuclear magnetic relaxation. *J. Phys. Chem.*, 90 :1470–1478, 1986.
- [23] H. Ohtaki and T. Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.*, 93 :1157–1204, 1993.
- [24] A. Tongraar and B.M. Rode. The hydration structures of  $F^-$  and  $Cl^-$  investigated by ab initio QM/MM molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :357–362, 2003.
- [25] J.M. Heuft and E.J. Meijer. Density functional theory based molecular-dynamics study of aqueous iodide solvation. *J. Chem. Phys.*, 123(094509), 2005.
- [26] S. Chowdhuri and A. Chandra. Dynamics of halide ion-water hydrogen bonds in aqueous solutions : Dependence on ion size and temperature. *J. Phys. Chem. B*, 110 :9674–9680, 2006.
- [27] K. Ando and J.T. Hynes. Molecular mechanism of hf acid ionization in water : An electronic structure-monte carlo study. *J. Phys. Chem. A.*, 103 :10398–10408, 1999.
- [28] P. Ren and J. W. Ponder. Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation. *J. Phys. Chem. B*, 107 :5933–5947, 2003.
- [29] J.W. Ponder and F.M. Richards. An efficient newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules. *J. Comput. Chem.*, 8 :1016–1024, 1987.
- [30] D. Frenkel and B. Smit. Understanding molecular simulation from algorithms to applications. *Academic*, San Diego, 2002.
- [31] M. Laliberté and W.E. Cooper. Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 49 :1141–1151, 2004.
- [32] T.H. Dunning Jr. and P.J. Hay. Modern theoretical chemistry. *ed. H.F. Schafer Plenum Press New York*, 1976.
- [33] P.L. Chau and A.J. Hardwick. A new order parameter for tetrahedral configurations. *Mol. Phys.*, 93 :511–518, 1998.



- [34] J.R. Errington and P.G. Debenedetti. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409 :318–321, 2001.
- [35] K.R. Gallagher and K.A. Sharp. A new angle on heat capacity changes in hydrophobic solvation. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :9853–9860, 2003.
- [36] R.W. Impey, P.A. Madden, and I.R. McDonald. Hydration and mobility of ions in solution. *J. Phys. Chem.*, 87 :5071–5083, 1983.
- [37] Z.S. Nickolov and J.D. Miller. Water structure in aqueous solutions of alkali halide salts : FTIR spectroscopy of the Od stretching band. *J. Coll. Interf. Science*, 287 :572–580, 2005.
- [38] A. Luzar and D. Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379 :55–56, 1996.
- [39] A. Luzar. Resolving the hydrogen bond dynamics conundrum. *J. Chem. Phys.*, 113 :10663–10675, 2000.
- [40] D.C. Rapaport. Hydrogen-bonds in water network organization and lifetimes. *Mol. Phys.*, 50 :1151–1162, 1983.
- [41] P.A. Giguère. Ion-pairs and strength of hydrofluoric-acid. *Chem. Phys. Lett.*, 41 :598–600, 1976.
- [42] P.A. Giguère and S. Turrell. The nature of hydrofluoric-acid - a spectroscopic study of the proton-transfer complex  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{F}^-$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 102 :5473–5477, 1980.
- [43] B. Nigro, S. Re, D. Laage, R. Rey, and J. T. Hynes. On the ultrafast infrared spectroscopy of anion hydration shell hydrogen bond dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 110 :11237–11243, 2006.
- [44] B. Bagchi. Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles. *Chem. Rev.*, 105 :3197–3219, 2005.
- [45] A. Wallqvist and B.J. Berne. Effective potentials for liquid water using polarizable and nonpolarizable models. *J. Phys. Chem.*, 97 :13841–13851, 1993.
- [46] P. Madden and D. Kivelson. A consistent molecular treatment of dielectric phenomena. *Adv. Chem. phys.*, 56 :467–566, 1984.
- [47] E.N. Ivanov. Theory of rotational brownian motion. *Sov. Phys. JETP*, 18 :1041–1045, 1964.

- [48] D. Laage and J.T. Hynes. On the molecular mechanism of water reorientation. *soumis à J. Phys. Chem.*, 2008.
- [49] R. Bianco, S. Wang, and J.T. Hynes. Theoretical studies of the dissociation  $h_2so_4$  and  $hno_3$ . *Adv. Quant. Chem.*, 55 :387–405, 2008.
- [50] H. Frank. Chemical physics of ionic solutions. *John Wiley and Sons : New York*, 1956.
- [51] R.J.P. Williams. Bio-inorganic chemistry. *American Chemical Society : Washington,DC*, 1971.
- [52] S. Re S.G. Ramesh and J.T. Hynes. Charge transfer and oh vibrational frequency red-shifts in nitrate-water clusters. *J. Phys. Chem. A*, 112 :3391–3398, 2008.
- [53] E.R. Gibson, P.K. Hudson, and V.H. Grassian. Physicochemical properties of nitrate aerosols : Implication for the atmosphere. *J. Phys. Chem. A*, 110 :11785–11799, 2006.
- [54] E.R. Gibson, P.K. Hudson, and V.H. Grassian. Aerosol chemistry and climate : Laboratory studies of the carbonate component of mineral dust and it reaction products. *Geophys. Res. Lett.*, 33(13) :L13811, 2006.
- [55] P. K. Hudson, J. Schwarz, J. Baltrusaitis, E.R. Gibson, and V.H. Grassian. A spectroscopic study of atmospherically relevant concentrated aqueous nitrate solutions. *J. Phys. Chem. A*, 111 :544–548, 2007.
- [56] G.E.B.Y. Ahlijah and E.F. Mooney. Attenuated total reflection spectra of polyatomic inorganic anions .2. nitrogen containing anions. *Spectrochim. Acta A*, 25 :619, 1969.
- [57] M. R. Waterland, D. Stockwell, and A. M. Kelley. Symmetry breaking effects in  $NO_3^-$  ; Raman spectra of nitrate salts and ab initio resonance Raman spectra of nitrate-water complexes. *J. Chem. Phys.*, 114 :6249–6258, 2001.
- [58] M.R. Waterland and A.M. Kelley. Far-ultraviolet resonance Raman spectroscopy of nitrate ion in solution. *J. Chem. Phys.*, 113 :6760–6773, 2000.
- [59] P. Salvador, J.E. Curtis, D.J. Tobias, and P. Jungwirth. Polarizability of the nitrate anion and its solvation at the air/water interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :3752–3757, 2003.

- [60] B. Minofar, R. Vacha, A. Wahab, S. Mahiuddin, W. Kunz, and P. Jungwirth. Propensity for the air/water interface and ion pairing in magnesium acetate vs magnesium nitrate solutions : Molecular dynamics simulations and surface tension measurements. *J. Phys. Chem. B*, 110 :15939–15944, 2006.
- [61] T.M. Chang, M. Roeselova, B.C. Garrett, L.X. Dang, and D.J. Tobias. On  $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  interactions in aqueous solutions and at interfaces. *J. Chem. Phys.*, 124(066101), 2006.
- [62] J.L. Thomas, M. Roesolva, L.X. Dang, and D.J. Tobias. Molecular dynamics simulations of the solution-air interface of aqueous sodium nitrate. *J. Phys. Chem. A*, 111 :3091–3098, 2007.
- [63] B. R. Brooks, B. D. Olafson R. E. Bruccoleri, D. J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus. A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comp. Chem.*, 4 :187–217, 1983.
- [64] A. D. MacKerell Jr., B. Brooks, C. L. Brooks III, L. Nilsson, B. Roux, Y. Won, and M. Karplus. The energy function and its parameterization with an overview of the program. *Encycl. Comput. Chem.*, 1 :271–277, 1998.
- [65] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery. General atomic and molecular electronic-structure system. *J. Comput. Chem.*, 14 :1347–1363, 1993.
- [66] C.C.J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69–89, 1951.
- [67] T.H. Dunning Jr. and P.J.Hay. Methods of electronic structure theory,chapter 1. *H.F.Shaefer III, Ed. Plenum Press*, pages 1–27, 1977.
- [68] R. Caminiti. On  $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  interactions in aqueous solutions. *Amer. Inst. Phys.*, 68 :1967–1970, 1978.
- [69] R. Caminiti. Interactions and structure in aqueous  $\text{NaNO}_3$  solutions. *Amer. Inst. Phys.*, 72 :4522–4528, 1980.
- [70] G.W. Neilson and J.E. Enderby. The structure around nitrate ions in concentrated aqueous solutions. *J. Phys. C : Solid state phys*, 15 :2347–2352, 1982.

- [71] Y. Kameda. The hydration structure of  $\text{NO}_3^-$  in concentrated aqueous sodium nitrate solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 66 :1919–1923, 1993.
- [72] B.M. Rode. A combined QM/MM molecular dynamics simulations study of nitrate anion  $\text{NO}_3^-$  in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 110 :12918–12926, 2006.
- [73] J.L. Thomas and D.J. Tobias. Molecular dynamics simulations of aqueous sodium nitrate solutions. *soumis*, 2008.
- [74] D. van der Spoel, P.J. van Maaren, and H.J.C. Berendsen. A systematic study of water models for molecular simulation : Derivation of water models optimized dir use with a reaction field. *J. Chem. Phys.*, 108 :10220–10230, 1998.
- [75] A. Adachi, H. Kiyoyama, M. Nakahara, Y. Masuda, H. Yamatera, A. Shimizu, and Y. Taniguchi. Raman and nuclear magnetic resonance studies on the concentration dependence of orientational relaxation times of the nitrate ion in dilute aqueous solution. *J. Chem. Phys.*, 90 :392–399, 1988.
- [76] M. Nakahara, A. Adachi, H. Kiyoyama, A. Shimizu, Y. Taniguchi, and Y. Masuda. Solvent isotope effect on orientational correlation times of the nitrate ion in dilute aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 94 :6179–6183, 1990.
- [77] E.M. Knipping, M.J. Lakin, K.L. Foster, P. Jungwirth, D.J. Tobias, R.B. Gerber, D. Dabdub, and B.J. Finlayson-Pitts. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science*, 288 :301–306, 2000.
- [78] S.W. Hunt, M. Roeselova, W. Wang, L.M. Wingen, E.M. Knipping, D.J. Tobias, D. Dabdub, and B.J. Finlayson-Pitts. Formation of molecular bromine from the reaction of ozone with deliquesced nabr aerosol : Evidence for interface chemistry. *J. Phys. Chem. A*, 108 :11559–11572, 2004.
- [79] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .1. *J. Chem. Phys.*, 23 :1833–1840, 1955.
- [80] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .2. overlap populations, bond orders, and covalent bond energies. *J. Chem. Phys.*, 23 :1841–1846, 1955.

- [81] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .3. effects of hybridization on overlap and gross ao populations. *J. Chem. Phys.*, 23 :2338–2342, 1955.
- [82] R.S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .4. bonding and antibonding in lcao and valence-bond theories. *J. Chem. Phys.*, 23 :2343–2346, 1955.
- [83] M. Giambiagi, M. Giambiagi, D.R. Grempel, and C.D. Heymann. Definition of ave bond index with non-orthogonal basis - properties and applications. *J. Chem. Phys.*, 72 :15–22, 1975.
- [84] I. Mayer. Charge, bond order and valence in the abinitio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.*, 97 :270–274, 1983.
- [85] I. Mayer. Addition. *Chem. Phys. Lett.*, 117 :396, 1985.
- [86] M.S. Giambiagi, M. Giambiagi, and F.E. Jorge. Some considerations about bond indexes in non-orthogonal bases and the MO calculation of valence and oxidation number. *Z. Naturforsch A*, 39 :1259–1273, 1984.
- [87] I. Mayer. Bond orders and valences in the SCF theory - a comment. *Theor. Chim. Acta*, 67 :315–322, 1985.
- [88] I. Mayer. On bond orders and valences in the abinitio quantum chemical theory. *Int. J. Quant. Chem.*, 29 :73–84, 1986.
- [89] I. Mayer. Bond orders and valences from abinitio wave-functions. *Int. J. Quantum Chem.*, 29 :477–483, 1986.
- [90] W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, and B.P. Flannery. Numerical recipes in fortran 77. *Cambridge University press*, 1, 1999.
- [91] A.E. Reed, R.B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83 :735–746, 1985.
- [92] J.B. Collins and A. Streitwieser. Integrated spatial electron populations in molecules - application to simple molecules. *J. Comp. Chem.*, 1 :81–87, 1980.
- [93] C.J. Cramer. Essentials of computational chemistry. *Wiley*, pages 280–288, 2002.

- [94] G. Eisenman and R. Horn. Ionic selectivity revisited : the role of kinetic and equilibrium processes in ion permeation through channels. *J. Membr. Biol.*, 76 :197–225, 1983.
- [95] B.T. Thole. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.*, 59 :341–350, 1981.
- [96] A. Warshel and Levitt. Theoretical studies of enzymatic reaction : Dielectric, electrostatic and steric stabilization of carbonium ion in the reaction of lysozyme. *J. Mol. Biol.*, 103 :227–249, 1976.
- [97] U.C. Singh and P.A. Kollman. Combined *abinitio* quantum mechanical and molecular mechanical method for carrying out simulations on complex molecular systems : Applications to the  $CH_3Cl + Cl^-$  exchange reaction and gas-phase protonation of ployester. *J. Comput. Chem.*, 7 :718–730, 1986.
- [98] M.J. Field, P.A. Bash, and M. Karplus. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 11 :700–733, 1990.
- [99] P. Amara and M.J. Field. Combined quantum mechanical and molecular mechanical potential. *Encycl. Comput. Chem.*, 7 :431–437, 1998.
- [100] G. Monard and K.M. Merz. Combined quantum mechanical/molecular mechanical methodologies applied to biomolecular system. *Acc. Chem. Res.*, 32 :904–911, 1999.
- [101] D. Bakowies and W. Thiel. Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches. *J. Phys. Chem.*, 100 :10580–10594, 1996.
- [102] D.G. Truhlar and H. Lin. QM/MM : What have we learned, where are we, and where we go from here. *Theor. Chem. Acc.*, pages –, 2005.
- [103] P. Sherwood. Hybrid quantum mechanics/molecular mechanics approaches. *Mod. Meth. Algor. Quant. Chem*, 3 :285–305, 2000.
- [104] O. Steinhauser. Reaction field simulation of water. *Mol. Phys.*, 45 :335–348, 1982.